James W. Moore
S. Ramamoorthy

Heavy Metals in Natural Waters

Applied Monitoring and Impact Assessment

With a Contribution by E. E. Ballantyne

Springer-Verlag
New York—Berlin—Heidelberg—Tokyo

Дж. В. Мур, С. Рамамурти

Тяжелые металлы в природных водах

Контроль и оценка влияния

Перевод с английского
канд. геол.-мин. наук Д. В. Гричука,
канд. геол.-мин. наук Е. П. Янина и Н. И. Субчева

под редакцией
д-ра геол.-мин. наук Ю. Е. Саета



Москва «Мир» 1987

ББК 26.22
М91
УДК 556

Мур Дж., Рамамурти С.

М91 Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка влияния: Пер. с англ. — М.: Мир, 1987. — 288 с., ил.

Книга канадских ученых Дж. Мура и С. Рамамурти является обзором и обобщением наиболее существенных исследований, проведенных за рубежом в последнее время по химии элементов, геохимии водных систем, экологии и патологии организмов в условиях загрязнения тяжелыми металлами, и включает оригинальные материалы авторов. Она дает критический анализ методов и приемов, используемых при контроле и оценке влияния тяжелых металлов на водные системы.

Для широкого круга специалистов, занимающихся проблемами изучения и контроля загрязнения окружающей среды, преподавателей, аспирантов и студентов.

$М\frac{1904020000-053}{041(01)-87}$123-87, ч. 1 **ББК 26.22**

Редакция литературы по геологии и геофизике

Предисловие редактора перевода

Представляемая читателю книга Дж. Мура и С. Рамамурти относится к сравнительно немногочисленным пока обобщениям, синтезирующим весь комплекс накопленных к настоящему времени знаний по проблеме загрязнения тяжелыми металлами природных вод. Актуальность этой проблемы у большинства специалистов не вызывает сомнений. Достаточно сказать, что для тяжелых металлов в принципе не существует механизмов самоочищения — они лишь перемещаются из одного природного резервуара в другой, взаимодействуя с различными категориями живых организмов, и повсюду оставляют видимые нежелательные последствия этого взаимодействия.

В то же время исследования по данной проблеме все более специализируются и цельность ее начинает нарушаться. Одновременно все более усложняется работа по общей организации охраны окружающей среды и природоохранному обоснованию рационального использования природных ресурсов и развития производства. В этой работе принимают участие самые различные специалисты, в число которых входят не только ученые, но и, что особенно важно, административные и инженерно-технические работники, реализующие на практике результаты научных разработок и рекомендаций.

Авторы данной книги — известные канадские исследователи в области геохимии техногенеза. Они поставили перед собой задачу исключительной сложности — всесторонне отразить весь комплекс химических, геохимических, биогеохимических, экологических и природных проблем, возникающих в связи с зараженностью тяжелыми металлами природных водоемов и водотоков, и в то же время дать по каждой рассматриваемой проблеме весьма представительный и хорошо обобщенный материал.

Дж. Мур и С. Рамамурти успешно справились с поставленной задачей и выпустили в свет книгу, представляющую заметное явление в обильном потоке литературы по охране окружающей среды. В ней они критически обобщили обширную информацию о тяжелых металлах в водной среде, дали детальный анализ методов и приемов, используемых при контро-

ле и оценке влияния тяжелых металлов на водные системы, и описали всесторонний, междисциплинарный подход к проблеме как наиболее эффективный способ оценки состояния водных систем, их рационального использования и охраны от загрязнения химическими элементами.

В книге рассматриваются восемь химических элементов — кадмий, медь, мышьяк, никель, ртуть, свинец, цинк, хром; которые являются наиболее опасными и хорошо изученными загрязняющими веществами водной среды. Хорошо известно, что техногенное загрязнение практически всегда проявляется в накоплении целого ряда химических элементов в различных объектах окружающей среды. Поэтому оценку необходимо проводить с учетом всех загрязняющих веществ и их кумулятивного воздействия. Авторы книги это хорошо понимают, но прибегают к такому изложению материала, которое позволяет им детально и комплексно показать роль каждого химического элемента в загрязнении водных систем. Авторами удачно обобщен и критически осмыслен обширный фактический материал по распределению тяжелых металлов в природных водах и биоте, по формам их нахождения, закономерностям миграции и трансформации во времени и пространстве, по токсичности для водных организмов, а также биохимическим и патологическим реакциям последних на загрязнение. В отечественных изданиях монографии такого рода пока не имеется. В то же время отдельные положения данной проблемы углубленно разработаны советскими исследователями. В частности, общие проблемы изучения состояния и контроля качества окружающей среды рассматриваются в работах Ю. А. Израэля («Экология и контроль состояния природной среды», Л., 1979; «Осуществление в СССР системы мониторинга загрязнения природной среды», Л., 1978); детальный анализ проблем загрязнения морских экосистем тяжелыми металлами дается С. А. Патиным («Влияние загрязнения на биологические ресурсы и продуктивность Мирового океана», М., 1979); принципы геохимического подхода к изучению загрязнения водных систем химическими элементами рассматриваются в работе А. А. Беуса и др. («Геохимия окружающей среды», М., 1976), Ю. Е. Саета и др. («Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения поверхностных водотоков химическими элементами», М., 1982; «Методические рекомендации по геохимической оценке состояния поверхностных вод», М., 1985); вопросам токсикологии и влияния тяжелых металлов на живые организмы посвящены работы Я. М. Грушко («Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах», Л., 1979), В. В. Метелева и А. И. Канаева («Водная токсикология», М., 1971); применению химико-аналитических и гидробиологичес-

ких методов при контроле состояния водных систем посвящены соответствующие руководства (Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши, Л., 1977; Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений, Л., 1983), а также многочисленные публикации других советских исследователей — геохимиков, гигиенистов, биологов, географов. К сожалению, авторы книги с этим материалом практически не знакомы.

В то же время эта книга реально отражает современные достижения наук об окружающей среде, имеющие отношение к проблеме загрязнения водных систем тяжелыми металлами, и с этой точки зрения представляет большой интерес для специалистов, занимающихся вопросами охраны природных вод — геохимиков, географов, биологов, гидрологов, гигиенистов и т. д. Она может являться справочным пособием для студентов и аспирантов названных специальностей.

Ю. Сает

Предисловие редактора серии

Издание книг данной серии[1] осуществляется в целях оказания помощи ученым и практическим работникам в разработке принципов охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов. Каждый том серии представляет собой обобщение имеющегося материала по конкретной теме с рекомендациями по его использованию в практической деятельности. Разработка основ оптимизации взаимосвязей природы и общества и рационального использования возобновляемых природных ресурсов — главная задача авторов книг данной серии. В этой связи необходимо прежде всего понять сущность взаимодействия человека и природы, сделать это взаимодействие гармоничным и сохранить окружающую среду (ее стабильность и продуктивность). В недалеком прошлом человечество по ряду причин не могло заниматься решением этих задач, что приводило к нарушению равновесия между деятельностью человека и состоянием окружающей среды. В наше время соответствующие службы по охране окружающей среды вынуждены иногда осуществлять контроль над деятельностью человека, а не над состоянием природной среды. Хорошо известно, что попытки общества изменить природу часто не удавались или неожиданно приводили к отрицательным последствиям. Примером тому может служить неразумное применение гербицидов и удобрений, а также нерациональное использование водных ресурсов.

Издание книг данной серии призвано осветить фундаментальные и прикладные аспекты управления состоянием окружающей среды и рационального использования природных ресурсов. Хочется надеяться, что каждый том серии окажется полезным в решении ряда практических и теоретических задач.

Роберт С. Де Санто
Ист-Лайм, Коннектикут

---

[1] Springer Series on Environmental Management. Одна из книг этой серии — Уильям Х. Смит «Лес и атмосфера. Взаимодействие между лесными экосистемами и примесями атмосферного воздуха» — выпущена в 1985 г. на русском языке издательством «Прогресс». — *Прим. перев.*

Предисловие

Биологический мониторинг окружающей среды стал осуществляться более 100 лет назад. Так, в Великобритании для обеспечения безопасности шахтеров на угольных шахтах использовались канарейки, которые реагировали на опасные уровни содержания окиси углерода в воздухе. Данный вид контроля имел ряд недостатков, в частности малую эффективность при низких уровнях содержания CO. В то же время при токсичных уровнях содержания загрязняющего вещества он был достаточно результативным. Капитальные вложения при этом составляли несколько фунтов стерлингов (фунт по курсу 1880 г.) — сумма незначительная даже по масштабам XIX в.

Контроль над содержанием CO в воздухе рабочих помещений с помощью птиц применялся и в двадцатом столетии. Например, во время второй мировой войны для этого на подводных лодках держали длиннохвостых попугаев. Нетрудно себе представить, что для водной среды биомониторинг в данной форме вряд ли приемлем. В то же время очевидно, что ныне биомониторинг в различных формах может использоваться достаточно широко, что предполагает увеличение капиталовложений при реализации соответствующих программ.

Биологический мониторинг и работы по оценке влияния загрязнения на водную среду проводятся на озерах, реках и эстуариях уже с начала века, а в настоящее время они являются составной частью всех программ по изучению окружающей среды. Методика, применяемая в этих работах, в большинстве случаев стандартна. Биологический мониторинг, как правило, проводится на разных стадиях антропогенных изменений в окружающей среде, что позволяет исключить нежелательные последствия подобных изменений. Именно биологический мониторинг дает возможность реально оценить интенсивность происшедших в окружающей среде явлений.

Специалисты в области охраны окружающей среды могут сомневаться в необходимости публикации еще одной монографии по мониторингу и оценке антропогенного воздействия на окружающую природу, поскольку за последние годы было издано несколько книг по данным вопросам. Мы в своей работе уделяем основное внимание комплексному подходу к решению

проблем окружающей среды. Книга содержит подробный обзор по химии окружающей среды, по экологии водорослей, беспозвоночных и рыб в условиях техногенного загрязнения, по водной и генетической токсикологии и по оценке патологических изменений у рыб и беспозвоночных при воздействии на них тяжелых металлов. Такой комплексный подход резко повышает эффективность научных программ, конечной целью которых является анализ разнообразия и структуры биологических сообществ в техногенных условиях. В заключительных главах книги рассматриваются биологические, химические и социальные критерии, которые необходимо учитывать при разработке программ по мониторингу и оценке воздействия загрязнения тяжелыми металлами на водную среду.

В данной работе недостаточно полно освещены биохимический и токсикологический механизмы воздействия металлов на биоту. Эта информация прежде всего необходима узким специалистам и не может широко использоваться службами по мониторингу окружающей среды. Несмотря на то что нами предпринята попытка дать разносторонний и полный обзор имеющейся литературы, некоторые работы все же не упоминаются, что сделано в целях улучшения четкости изложения материала и сокращения списка литературы.

Мы выражаем искреннюю признательность сотрудникам Центра по охране окружающей среды провинции Альберта за помощь в подготовке данной монографии. Мы благодарны Сиду Рамамурти и Джону О'Брайну за помощь в сборе литературных данных и составлении алфавитного указателя. Сотрудники библиотеки Диана Ли и Гарриета Джудж оказали содействие в подборе соответствующей литературы, Арлен Хриник — в подготовке рисунков, Терри Зенит — в подготовке цифровых данных. Энн Уитли принимала участие в сборе данных о генетической токсикологии металлов. В заключение мы хотим выразить благодарность д-ру Р. С. Уиверу, директору Центра по охране окружающей среды провинции Альберта, и д-ру Л. Е. Лилли, руководителю Отделения по изучению животных, за их помощь и поддержку при написании книги.

Джеймс В. Мур
С. Рамамурти
Вегревилл, Альберта

1. Введение

Комплексный подход к изучению окружающей среды

До начала 1970-х годов в Северной Америке промышленные отходы и стоки бесконтрольно сбрасывались в водные системы или поступали в почву. Считалось, особенно в странах Запада, что природа может эффективно бороться с опасными отходами с помощью процессов самоочищения. И хоть появились сведения об отрицательных явлениях, в частности в Японии, причины экономического характера отвлекали наше внимание от понимания важности и серьезности данной проблемы. Устойчивость природной среды к действию некоторых веществ способствовала еще большему непониманию опасности, которую представляют неутилизируемые промышленные отходы. Следствием этого были недостаточная поддержка правительствами многих стран программ по мониторингу окружающей среды и низкая их эффективность. Например, зараженность рыбы ртутью и ПХБ[1] в придонных водах Великих озер была неожиданностью для многих, в том числе и для соответствующих служб контроля, представители которых в итоге потребовали выплаты компенсации рыбакам за нанесенный ущерб.

Конец периода, в течение которого не осуществлялось контроля за сбрасыванием промышленных отходов, наступил в странах Запада почти в одно и то же время. Так, в США начиная с 1968 г. было выявлено 243 случая заболевания людей в результате техногенного загрязнения; наиболее значимыми из них были случаи в Мичигане и Лов-Канале [2]. К концу 1970-х годов все промышленно развитые страны выработали правила, регулирующие использование, хранение и размеще-

[1] Полихлорированные бифенилы: составляют целый класс хлорированных углеводородов, производятся в промышленных целях путем прогрессирующего хлорирования бифенила в присутствии соответствующего катализатора и являются опасным загрязняющим веществом окружающей среды. — *Прим. ред.*

ние химических отходов[1]. Начался период регулирования состояния окружающей среды. К настоящему времени известно немало случаев отрицательного воздействия загрязнения на окружающую среду и здоровье людей. Многие печальные последствия начального периода, несомненно, будут еще выявлены [1].

Следует отметить, что за последние десятилетия заметно возросло значение книг по охране окружающей среды. Среди проблем, требующих скорейшего решения, можно назвать следующие: эвтрофирование водоемов, влияние кислотных дождей, загрязнение тяжелыми металлами, синтетическими химическими веществами и радионуклидами, а также заиливание и тепловое загрязнение водных объектов. Интересно отметить, что многие устаревшие методы и концепции, использовавшиеся в начальный период изучения озер и рек, находят применение и в 80-е годы нашего столетия. Это, несомненно, может замедлить решение проблем, возникающих при взаимодействии человека и окружающей среды. Необходима разработка новых, более совершенных методов исследования и контроля состояния окружающей среды. В период ограниченной финансовой помощи специалисты по водной биоте задавали себе следующие вопросы: определять ли разнообразие сообществ насекомых в загрязненном водотоке или провести исследование влияния загрязняющих веществ на клеточном или молекулярном уровне? Уделять ли внимание мутагенному тестированию? Может ли химическое вещество, нарушающее разнообразие сообществ насекомых, вызвать острую, хроническую или генетическую токсичность у высших организмов?

Излишне говорить, что изучение окружающей среды должно быть всеобъемлющим и комплексным. Кроме опасного воздействия на людей, загрязняющие вещества влияют на качество воды, воздуха, состояние почв, на выживаемость различных растений и животных, обитающих в зонах загрязнения. Изучение воздействия этих веществ может проводиться на любом уровне — от молекулярного до популяционного.

Внимательное изучение публикаций основных журналов по проблемам окружающей среды показывает, что большая часть исследований ограничивается (часто по финансовым соображениям) изучением влияния одного загрязняющего вещества на один определенный вид организмов. Как уже отмечалось, необходимо критически пересмотреть основу методики, приме-

---

[1] В СССР в 1960 г. было принято постановление Совета Министров СССР «О мерах по упорядочению использования и усилению охраны водных ресурсов СССР», предусматривающее выделение капитальных вложений и материально-технических средств на проведение мероприятий по охране водных систем. — *Прим. ред.*

няющейся для решения современных задач, которые ставит перед нами окружающая среда. При написании данной книги авторы ставили перед собой три главные цели. Во-первых, дать читателю критический обзор данных по различным дисциплинам, изучающим воздействие тяжелых металлов на экосистемы и их компоненты. Такая информация может оказаться полезной при разработке и обосновании исследовательских проектов, а также как справочный материал при подготовке статей и докладов. В книге рассматривается влияние восьми металлов — Cd, Cu, As, Ni, Hg, Pb, Zn и Cr[1], — выделенных Агентством по охране окружающей среды как приоритетные. Специалистам по охране окружающей среды и практическим работникам при организации мониторинга и оценке вредного воздействия на организм придется чаще всего иметь дело именно с этой группой металлов. Кроме того, зная химические свойства, интенсивность поглощения биотой и токсичность металлов, можно оценить влияние их на водные экосистемы. Некоторые специфические аспекты, например биохимические, детально не рассматриваются в книге. Несмотря на важность подобных исследований, полученные данные не могут непосредственно использоваться при мониторинге и оценке влияния тяжелых металлов на водные системы. Во-вторых, дать обзор состояния и значения современных методов, используемых при мониторинге и оценке влияния тяжелых металлов на водные системы. Дана критическая оценка технических приемов, которые применялись в течение многих лет, но устарели и не могут применяться при решении современных проблем. В-третьих, показать, что всеобъемлющий, комплексный подход к изучению состояния водных экосистем — эффективный способ определения и оценки уровня их загрязнения и его влияния на человека.

Литература

1. *Gori, G. B.* 1980. The regulation of carcinogenic hazards. Science 208: 256—261.
2. *Smith, R. J.* 1980. Swifter action sought on food contamination. Science 207: 163.

---

[1] В книге элементы рассматриваются в порядке английского алфавита. — *Прим. ред.*

2. Мышьяк

Химические свойства

Мышьяк, относящийся к группе Vб периодической системы элементов, способен участвовать в реакциях с переносом различного количества электронов. Разнохарактерность химического поведения мышьяка сказывается и в том, что он проявляет свойства как жесткой кислоты[1] в состоянии As^{3+}, так и мягкого основания в соединениях типа R_3As, где R — алкильный или арильный радикал [1]. Мышьяк широко распространен в окружающей среде, в том числе в тканях растений и животных. Он образует множество неорганических и органических соединений, которые обладают различной токсичностью по отношению к водным организмам. Это обусловлено разнообразием физико-химических свойств соединений мышьяка в различных валентных состояниях. По-видимому, устойчивые растворимые неорганические арсениты и арсенаты быстро поглощаются кишечным трактом и мышечной тканью. Арсенаты выводятся из организма быстрее, нежели арсениты, главным образом с мочой, из-за малого сродства к сульфгидрильным группам. Поэтому арсенаты менее токсичны, чем арсениты, и не ингибируют энзиматические системы. Однако арсенаты ингибируют синтез аденозинтрифосфата (АТФ), нарушая окислительное фосфорилирование и замещая устойчивую фосфорильную группу, в то время как арсениты ингибируют тиолзависимые энзимы, накапливаясь в протеинах тканей тела, на-

---

[1] В книге используются понятия «кислота» и «основание» в определении Льюиса: кислотой называется соединение — акцептор электронной пары, основанием — донор электронной пары. Деление на «жесткие» и «мягкие» кислоты и основания принято по классификации Пирсона. К жестким кислотам и основаниям относятся небольшие, компактные и не очень склонные к поляризации ионы (в том числе ионы щелочных и щелочноземельных металлов). К мягким кислотам и основаниям относятся крупные, легко поляризуемые ионы (в том числе ионы тяжелых металлов). При взаимодействии мягких кислот и оснований преобладает ковалентная составляющая связи, жестких — кулоновская. См. *Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон.* Основы неорганической химии. — М.: Мир, 1979, с. 204—208; *Л. Салем.* Электроны в химических реакциях. — М.: Мир, 1985, с. 187—190. — *Прим. ред.*

пример в дисульфидах кератина в волосах, ногтях и коже. Соединения мышьяка в окружающей среде легко подвергаются химическим и биологическим превращениям. Ввиду токсичности мышьяк используется для медицинских целей в форме органических соединений.

Гидрид мышьяка (арсин, AsH_3) крайне ядовит. Арсин подвергается быстрому алкилированию и арилированию в окружающей среде и взаимодействует с инертными карбонилами Pd, Pt и других элементов, замещая СО-группу. Эти карбонилы используются как катализаторы в промышленности. Мышьяк образует оксикислоты, соли которых называют арсенитами и арсенатами. Эти оксианионы в основном определяют химию мышьяка в природных водах.

Производство, использование и поступление в окружающую среду

Производство. В начале века производство белого мышьяка (трехокиси мышьяка) составляло около 12 тыс. т. в год. Наиболее крупным производителем была Германия, но быстро возросло значение США и Канады. Благодаря большому спросу на мышьяк в получении пестицидов мировое производство его увеличилось до 25 тыс. т в 1920 г. и 45 тыс. т в 1930 г. Во время второй мировой войны в связи с увеличением спроса на цветные металлы возросло получение мышьяка в виде побочных продуктов производства.

Таблица 2.1. Мировое производство белого мышьяка (в тыс. т) [78]

1940 г.	1950 г.	1970 г.	1975 г.	1976 г.	1979 г.
54°	43	49,6*	42,2*	34,3*	32,9*

Примечания. ° Оценка; * без учета США.

В 1941 г. в США производство только белого мышьяка составило 29 466 т, увеличившись на 86% относительно 1930 г. Хотя мировой уровень спроса на белый мышьяк довольно высок (более 80 тыс. т) [78], производство его резко упало после войны, примерно до 43 тыс. т в 1950 г. (табл. 2.1).

В США уровень производства снизился до 12 041 т, что свидетельствовало о постепенном вытеснении инсектицидов на основе мышьяковистых соединений свинца и кальция органи-

ческими инсектицидами — ДДТ, гексахлорбензолом, 2,4-Д[1], 2,4,5-Т[2], хлорданом, токсафеном и паратионом.

Мировое производство (без США) белого мышьяка существенно снизилось после 1970 г. Данные о его производстве в США не опубликованы, и засекречивание их продолжается [78]. Публичные слушания, проведенные в начале 1975 г. Управлением профессиональной безопасности и здравоохранения США по вопросу о предполагаемых стандартах уровня содержания неорганического мышьяка, оказали огромное воздействие на потребление белого мышьяка после 1975 г. Падение потребления в США резко снизило общее производство белого мышьяка примерно до 33 тыс. т в 1979 г.

Ежегодное мировое производство всех соединений мышьяка составило около 12 600 т в 1911—1920 гг. и возросло до 39 400 т в 1940 г. (табл. 2.2). Оно оставалось относительно постоянным до 1960 г., последней даты, для которой имеются данные о производстве в США.

Таблица 2.2. Мировое производство соединений мышьяка, усредненное по десятилетиям [78]

Период, годы	Тыс. т в год
1911—1920	12,6
1921—1930	21,7
1931—1940	39,4
1941—1950	44,0
1951—1960	34,4
1961—1970	42,7*
1971—1980	41,1*

* Без учета США.

Использование. Мышьяк используется: 1) для производства медицинских препаратов; 2) в сплавах со свинцом для изготовления пуль и дроби; 3) в пиротехнике и теплотехнических составах; 4) в средствах для удаления волос; 5) в красителях; 6) для производства опалового стекла и эмалей; 7) для окраски тканей и ситца; 8) для бронзирования или обесцвечивания стекла; 9) в качестве инсектицида и яда для грызунов.

Мышьяк в виде арсената кальция широко используется как инсектицид для борьбы с хлопковым долгоносиком на полях

[1] 2,4-Д — дихлорфеноксиуксусная кислота.
[2] 2,4,5-Т — трихлорфеноксиуксусная кислота.

хлопчатника и в виде арсената свинца в гербицидах и десикантах (средствах для обеспечения единого срока созревания. — *Прим. перев.*), а также в инсектицидах против яблонной плодожорки, сливового долгоносика, мермитид, картофельного клопа, табачного бражника и других вредителей фруктов и овощей. Мышьяк в виде арсенита натрия продолжает использоваться как гербицид (главным образом на железных дорогах и телефонных станциях), фунгицид и для пропитки древесины. Общее потребление арсенатов кальция и свинца в 1942 г. составляло примерно 41 и 55 тыс. т соответственно.

Тенденции потребления мышьяка в США по группам соединений в 1940—1979 гг. показаны в табл. 2.3. Данные о по-

Таблица 2.3. Импорт соединений мышьяка в США (в тоннах) [78]

Класс соединений	1940	1950	1970	1975	1976	1979
Белый мышьяк (As_2O_3)	11 976	13 431	17 057	10 921	3 875	11 205
Металлический мышьяк	8	62	414	439	261	368
Сульфид мышьяка	203	69	8	0,2	250	35
Дезинфицирующий раствор для овец	81	35	—	—	—	—
Арсенат свинца	—	—	—	—	—	—
Мышьяковая кислота	—	1	—	$<0{,}2$	18	160
Арсенат кальция	—	104	—	—	—	—
Арсенат натрия	—	50	85	0,5	18	1
Парижская зелень	—	40	—	—	—	—
Прочие соединения	—	—	19	69	37	1

треблении таких соединений мышьяка, как арсенаты свинца и кальция, не публиковались и поэтому не включены в таблицу. Однако тенденция может быть определена по уровню потребления белого мышьяка, который в основном используется для получения арсенатов кальция и свинца. Резкое снижение потребления в США с 1975 г. отразилось на мировом производстве белого мышьяка (табл. 2.1). Спрос на него в США превысил предложение в 1978 и 1979 гг. в связи с выращиванием хлопка и обработкой древесины [78]. Внутренние и зарубежные производители удовлетворили спрос из имеющихся запасов. Большой спрос на металлический мышьяк связан с производством автомобильных аккумуляторов.

Распределение соединений мышьяка, получаемых из трехокиси мышьяка, по видам использования следующее: производство химикатов для сельского хозяйства (гербициды и десиканты) — 70%; химическая промышленность (консерванты древесины и реагенты для флотационного обогащения руд) — 20%; стекло и изделия из него — 5%; другие потребители (пи-

щевые добавки и фармацевтическая промышленность) — 2%. Главное использование металлического мышьяка — компонент сплавов цветных металлов (на основе свинца и меди) и в электронной промышленности. Оно составляет 3% общего потребления. Мышьяковистые консерванты древесины включают хромистый арсенат меди (ССА) и фторхромарсенатфенол (FCAP). Потребление ССА в США в 1977 и 1978 гг. составило 11 263 и 11 358 т соответственно. В 1977 г. данные об FCAP не опубликованы, в 1978 г. использовано 102 т.

Поступление в окружающую среду. Антропогенными источниками мышьяка являются: 1) пестициды; 2) десиканты; 3) пищевые добавки в птицеводстве и медикаменты; 4) уголь и нефть; 5) рудничные и металлургические отходы; 6) моющие средства. Некоторые бытовые моющие средства, как оказалось, содержат мышьяка 10—70 мг/кг. Большая часть антропогенной поставки попадает в реки, озера и океаны. Общее количество мышьяка в Мировом океане составляет примерно $2,8 \cdot 10^9$ т. Другими источниками мышьяка являются плавка и обжиг руд, сжигание ископаемого топлива, выщелачивание рудничных отвалов и эрозия почв. Сжигание угля дало приблизительно 290 тыс. т As за последние 70 лет [27]. Сумма всех антропогенных поставок за последнее столетие оценивается в 110 тыс. т в год. Это примерно в 2,5 раза больше вклада выветривания.

Вынос мышьяка с континентов в океаны — результат таких природных процессов, как выветривание и вулканизм. Хотя вулканизм и участвовал в цикле мышьяка в геологическом прошлом, его доля мала по сравнению с выветриванием. Выветривание суши дает в год около 45 тыс. т As, из них 73% — в растворенной форме [27].

В последние пять лет охрана и регулирование окружающей среды ограничили количество производимого и используемого мышьяка. Природные и антропогенные выбросы приводят к образованию металлсодержащих аэрозолей. Время пребывания этих аэрозолей весьма изменчиво, и в конце концов они осаждаются на поверхности земли в виде дождей и снегопадов. В частицах аэрозолей над городами США, по имеющимся оценкам, мышьяка содержится в 10 раз больше, чем в земной коре. Большая часть этого поступления — антропогенная, однако при исследовании баланса мышьяка в атмосфере необходимо принимать во внимание летучесть некоторых неорганических и органических форм As. Еще один весьма важный источник As в атмосфере — сжигание ископаемого топлива. Сжигание угля и нефти дает соответственно 5000 и 10 т мышьяка в год [8]. Высокотемпературные процессы, в том числе производство цемента, дают еще 3200 т As в год.

Распределение и миграция в водных системах

Формы нахождения в природных водах. Мышьяк может отдавать 8 электронов при переходе из состояния — 3 в состояние +5; в водных системах он присутствует в состояниях +5, +3, 0 и —3. Металлическое состояние крайне редко, а As^{3-} образуется только при крайне низких величинах Eh. Арсенатные формы устойчивы при высоких Eh, которые характерны для насыщенных кислородом вод. В слабо восстановительных условиях преобладают арсениты. Окисление арсенита в арсенат при характерных для природы величинах pH идет медленно, но ускоряется в сильнощелочных или кислых растворах. Соли меди и углерод также ускоряют эту реакцию.

Мышьяк прочно связывается с серой и углеродом в органических соединениях. Многие тысячи соединений As^{3+} и As^{5+} со связями As — С были синтезированы и проверены на эффективность использования против различных сельскохозяйственных вредителей. Наиболее известными и широко применяемыми соединениями As являются фенилмышьяковая кислота, замещенные фенил- и дифенил-диарсеновые соединения (в качестве хемотерапевтических средств), какодиловая кислота $(CH_3)_2AsOOH$, метилмышьяковая кислота $CH_3AsO(OH)_2$, арсенаты свинца и кальция (в качестве пестицидов) и люизит $CH_3—CH{=}CHAsCl_2$ (как боевое отравляющее вещество).

Перенос в природных водах. В природных водах присутствуют мышьяксодержащие растворенные формы с As^{5+} и As^{3+} и метилированный мышьяк. As служит хорошим трассером для исследования геохимических и биологических процессов, а также для выявления путей переноса редких элементов. При исследовании 10 главных рек юго-востока США арсенаты оказались единственной растворенной формой мышьяка [84]. Концентрации составляли 0,15—0,45 мкг/л, что близко к наблюдаемым в других реках мира [27]. Отсутствие образуемых в метаболических процессах арсенита и диметилмышьяка отражает относительную вялость реакций окисления — восстановления и алкилирования, протекающих с участием живого вещества. В исследованных реках наблюдаются относительно высокие концентрации органического вещества и Fe — отчасти естественного происхождения, а иногда поставляемых промышленными предприятиями и близлежащими сельскохозяйственными угодьями. Было обнаружено, что механическое выветривание пород предгорий с высоким уровнем осадков сопровождается меньшим выносом мышьяка, нежели химическое выветривание пород влажных прибрежных равнин. Более высокий уровень содержания растворенных форм As (в среднем 4,3 мкг/л) установлен в некоторых мутных реках запада США, которые текут

по быстро выветривающимся вулканогенно-осадочным породам. Соответственно наблюдается хорошая корреляция между содержанием мышьяка и расходом воды (при паводках после дождей) [84].

Мышьяк образует комплексные соединения с низкомолекулярным растворенным органическим веществом [85]. Консервативное поведение мышьяка в поверхностных водах нарушается комплексообразованием с органическим веществом, которое ослабляет взаимодействие с поверхностью твердых частиц в толще воды. Мышьяк также связан со взвесью. По имеющимся данным, эта форма нахождения довольно инертна и не обменивается сколько-нибудь заметно с водной фазой [85]. В дальнейшем взвешенный сток рек полностью осаждается в эстуариях и прибрежной зоне, и в океан поступает только растворенная форма.

Поскольку As не дает свободных катионов, прямое комплексообразование с гуминовыми и фульвокислотами исключается [81]. В присутствии заметных количеств органических лигандов мышьяк может находиться в основном в растворенной форме. В этих условиях, обычных для многих пресных вод, общее содержание растворенного мышьяка будет контролироваться осаждением в виде арсенатов в последовательности Ba>Cr>Fe.

Концентрация As в речной взвеси сильно меняется (от 3 до 74 мг/кг сухого веса) в зависимости от стока реки, размера частиц и содержания органического вещества во взвеси [22]. Уровень содержания повышается в периоды низкого стока, когда размер частиц минимален, а содержание органического вещества максимально. Доля взвешенных форм As и их последующее осаждение при смешении речной и морской воды зависят от соотношения неорганической и органической составляющих стока. Сильно загрязненный Рейн содержит около 67% общего As во взвешенной форме, тогда как относительно незагрязненная река Пьюджет-Саунд — только 33%.

Поведение в донных отложениях. Относительно высокий уровень содержания As установлен в пресноводных осадках. Осадки теплого мелководного озера содержали его от <0,5 до 59 мг/кг при среднем значении 22 мг/кг [67]. Между концентрацией As и уменьшением размера частиц осадка наблюдалась положительная корреляция. Повышение содержания As по сравнению с окружающими почвами и коренными породами было связано с опрыскиванием арсенатом натрия (действовавшим как водный биоцид) в 1950-х и 1960-х годах.

Общее содержание As в осадках 10 выбранных пресноводных озер в Канаде колебалось от 2,7 до 13,2 мг/кг [33]. Концентрации были ниже в озерах, расположенных на докембрий-

ском щите, по сравнению с сельскохозяйственными районами. Следовательно, эрозия почв и отходы фермерских хозяйств, по-видимому, вносят свой вклад в содержание мышьяка. Основная доля экстрагируемого мышьяка была связана как с коллоидной (<0,2 мкм), так и с неколлоидной (0,2—<50 мкм) фракциями осадков, содержащими полуторные оксиды. Неэкстрагируемая фракция мышьяка в донных осадках связана с фосфатами. Это показывает, что десорбция As из озерных осадков зависит от устойчивости мышьяксодержащих соединений осадков.

Сорбция As органическим веществом озерных осадков играет меньшую роль, нежели сорбция других металлов [34]. Главные компоненты донных осадков, сорбирующие мышьяк,— это полуторные оксиды и их соединения с кремнеземом, присутствующие в виде частиц различного размера (глина, алеврит, песок). Сорбция — десорбция мышьяка этими компонентами определяет уровень содержания его в пресных водах и движение в цепях питания. В донных осадках пяти озер в Саскачеване (Канада) установлено абиотическое окисление наиболее токсичного As^{3+} в относительно нетоксичный As^{5+} [58]. Поэтому потенциальная токсичность, вызванная пониженной сорбцией арсенита, может быть смягчена его абиотическим окислением до As^{5+} в водной среде.

Десорбция из загрязненных донных осадков в значительной степени зависит от восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} [20]. В анаэробных условиях концентрации As^{3+} в 10 раз выше, чем в аэробных. Отношение восстановленный As — окисленный As уменьшается с падением температуры. Мышьяк в аэробной среде представлен примерно на 70% арсенатной формой и на 20% органическими формами [20]. Влияние pH в интервале значений 6,0—8,5 мало.

Трансформация в водных системах

Биологическое превращение соединений мышьяка впервые было замечено еще в начале XIX в. при использовании бумажных обоев, содержащих мышьяковистые пигменты. Описано метилирование мышьяка грибами, плесенью, почвенными микроорганизмами и бактериями [50, 16] с образованием диметил- и триметиларсина. В природных донных осадках могут происходить метилирование соединений мышьяка и образование нелетучих и (или) летучих метилированных соединений мышьяка. Факторы, контролирующие метилирование мышьяка, еще не вполне понятны. Чистые бактериальные культуры *Aeromonas* и *Flavobacterium* sp., выделенные из озерной воды, а так-

же *Escherichia coli* метилируют мышьяк в анаэробных условиях. В среде с добавкой соединений мышьяка образовывалась диметилмышьяковая кислота с одновременным накоплением в верхней части культивационного сосуда арсина и триметиларсина [16].

Метилированные формы мышьяка установлены в природных водах, скорлупе птичьих яиц, в морских раковинах и че-

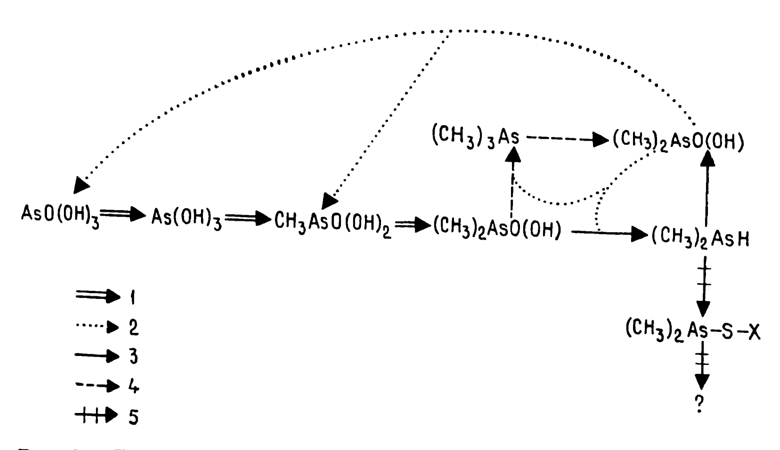


Рис. 2.1. Биологический цикл мышьяка [50]. Условия и характер превращений: *1* — аэробные или анаэробные; *2* — аэробные, биогенный или абиогенный; *3* — анаэробные; *4* — аэробные; *5* — вероятно, абиогенный.

ловеческой моче [12]. Исследования аэробных и анаэробных организмов показали, что первые производят триметиларсин, а вторые — диметиларсин. На рис. 2.1 приведен цикл мышьяка в природе, основанный как на биогенных, так и на абиогенных реакциях. Эта схема относится не к какой-либо одной обстановке, а к экосистемам, анаэробность или аэробность которых меняется в зависимости от поступления кислорода в систему. Последнее будет определять природу микрофлоры и тем самым влиять на судьбу и миграцию арсина.

Арсенат, арсенит и метиларсенат ведут себя одинаково в аэробных и анаэробных условиях, превращаясь в какодилат $(CH_3)_2AsO(OH)$ (рис. 2.1). Анаэробные микроорганизмы восстанавливают это соединение до метиларсина, а аэробные восстанавливают и метилируют, превращая его в триметиларсин. Микрофлора, очевидно, способна превращать мышьяк и его производные в газообразные арсины. Арсин по химическим и биологическим свойствам отличается от исходных соединений.

Уровни содержания в водных системах

Вода, атмосферные осадки, донные отложения. В окрестностях рудников, где разрабатываются мышьяксодержащие руды, концентрации растворенного мышьяка часто повышены. По данным Вагемана [82], в небольшом субарктическом озере, в которое сбрасываются рудничные стоки, содержания As превышают 5000 мкг/л. Астон и др. [3] обнаружили концентрации свыше 500 мкг/л в водах одного рудного района Великобритании. Относительно высокие уровни содержаний (10—33 мкг/л) отмечались также для ручьев, питающихся стоком с сельскохозяйственных угодий, обработанных гербицидом — арсенитом натрия и десикантом — мышьяковой кислотой [66]. Реки, текущие через районы с различной промышленностью, несут, как правило, 1—20 мкг As на 1 л, в то время как в большинстве незагрязненных пресных водоемов содержания падают ниже 1 мкг/л [80, 84]. Воды открытого океана имеют несколько более высокое среднее содержание As (2—3 мкг/л), чем пресные, что отражает десорбцию мышьяка с частиц взвеси [14, 2].

Атмосферные осадки существенно не загрязняются мышьяком, за исключением специфических точек выбросов. Суммарные концентрации в сельских районах Европы, Канады и США колеблются в пределах 0,007—0,1 мг/л [79, 55, 38]. Более высокие концентрации часто обнаруживаются в воздухе в окрестностях некоторых металлургических предприятий, что приводит к загрязнению окружающих озер. Например, в поверхностных водах трех канадских озер, расположенных в 5—20 км от металлургического завода, перерабатывающего золотоносные руды, максимальные содержания мышьяка (17—30 мкг/л) линейно убывают с удалением от завода [53]. Гораздо более высокие концентрации в атмосферных осадках (63—812 мкг/л) возникают в окрестностях действующих вулканов [11].

Рудная промышленность — главный источник твердых мышьяксодержащих отходов как в пресных, так и в морских водах (табл. 2.4). В отдельных районах были установлены концентрации свыше 3000 мг/кг. Другой существенный источник загрязнения донных осадков — арсенит натрия. Когда это соединение используют как гербицид, в донных осадках накапливается мышьяка свыше 500 мг/кг (табл. 2.4). Для сравнения: в незагрязненных донных осадках его обычно содержится от 5 до 15 мг/кг.

Водные растения. Мышьяк не дает существенного загрязнения растительных тканей, за исключением локальных участков вблизи точек сброса стоков. Соответственно его содержа-

Таблица 2.4. Общее содержание мышьяка (в мг/кг сухого веса) в пресноводных и морских донных осадках

Место отбора проб	Среднее (пределы колебаний)	Источник загрязнения	Литературный источник
Река Карно (Великобритания)	1540(1000—2300)	Pb—Zn-рудник	[76]
Ручьи (Великобритания)	—(<50—>5000)	Рудники	[2]
Большое Невольничье озеро (Канада)	2600(50—3000)	Золотой рудник	[51]
Большое Медвежье озеро (Канада)	1010(400—3700)	Серебряный рудник	[52]
Озеро Кам (Канада)	1300(40—3500)	Золотой рудник	[82]
Озеро Шотокуа (США)	22,1(<0,5—58,8)	Гербицид $NaAsO_2$	[67]
Озеро Биг-Сидар-Лейк (США)	373(150—659)	Гербицид $NaAsO_2$	[43]
Озеро Мичиган, вблизи от берега (США)	20(10,9—42,5)	Коммунальные стоки, моющие средства	[18]
Озеро Мичиган, вдали от берега (США)	6,6(5,2—9,2)	Отсутствует	[18]
10 озер провинции Саскачеван (Канада)	—(2,7—13,2)	»	[33]
Эстуарий реки Хейл (Великобритания)	1000(12—4080)	Рудники	[89]
Эстуарий реки Рестронгет (Великобритания)	1080(90—>5000)	Pb—Zn-рудник	[76]

ния низки (<50 мг/кг сухого веса) в водных растениях большинства водоемов индустриальных зон. Однако в некоторых озерах Канады, в которые поступали рудничные стоки, макрофиты содержат 150—3700 мг мышьяка на 1 кг сухого веса [82]. Немногим ниже содержания As (30—650 мг/кг) в макрофитах реки Уайкато в Новой Зеландии [65]. Воды этой реки загрязняются в результате геотермальной деятельности, причем максимальные содержания мышьяка в воде и донных осадках достигают 0,08 и 550 мг/кг сухого веса соответственно. Факторы концентрирования (ФК)[1] меняются от 100 до 20 000 в за-

[1] Авторами, как и многими другими зарубежными исследователями, для оценки степени концентрирования загрязняющих веществ, главным образом водными организмами, используется показатель «фактор концентрирования», представляющий собой отношение содержания химического элемента в живом веществе к его содержанию в водной фазе. Показатель не учитывает динамику распределения химических элементов в водах, связанную с естественными и техногенными причинами, и время их воздействия на живые организмы. Таким образом, этот показатель плохо сопоставим при сравнении как концентрирования химических элементов различными видами, так и различных мест обитания. Он не дает возможности объективно оценить уровень загрязнения и не заменяет коэффициента концентрации относительно фоновых уровней, широко используемого в отечественной литературе. — *Прим. ред.*

висимости от места и вида растений. В результате воздушных выбросов металлургических производств в Северной Канаде среднее содержание в выделенных популяциях *Myriophyllum exalbescens* составляет 263 мг/кг сухого веса [29], тогда как фитопланктон из озер Мичиган и Верхнее содержит всего 4,2—9,6 и 3,2—4,3 мг/кг сухого веса [70]. ФК в этих двух озерах составляют 1750—12 800.

В пяти видах прикрепленных водных растений из эстуариев юго-западного побережья Англии содержания колеблются от 59 до 189 мг/кг сухого веса [42]. Существенно более низкие величины (11—47 мг/кг) были получены для пяти видов Rhodophyceae и Phaeophyceae из Солента (Великобритания), в то время как содержания в *Fucus serratus* из сильно загрязненных вод эстуария реки Северн достигают 54 мг/кг [44]. Некоторые виды микроскопических водорослей, собранные в прибрежных водах США, содержали 0,2—32 мг/кг [68]. Выращенные в лаборатории семь видов морских и пресноводных планктонных организмов при концентрации мышьяка в воде 0,001—0,003 мг/л содержали в липидной фракции 0,4—4,8 мг As на 1 кг [47]. Следовательно, ФК составляли 200—5000.

В пяти видах морских водорослей 86—97% общего содержания мышьяка присутствует в виде диметиларсената [42]. Остальное приходится на долю арсената и метиларсената. Напротив, наиболее обычные мышьяксодержащие продукты метаболизма *Dunaliella tertiolecta*, присутствующие в нелипидной фракции, — монометилмышьяковая кислота, диметилмышьяковистая кислота, арсенат и арсенит [87]. Эдмондс и Франческони [26] полагают, что бурые водоросли *Ecklonia radiata* способны связывать арсенат с производными углеводов.

Распределение мышьяка в различных частях водных растений изучено еще недостаточно. В *Ascophyllum nodosum* из юго-западной Англии наибольшие концентрации наблюдаются в самой нижней части растения [42]. Это означает, что продолжительность воздействия заметно влияет на концентрацию мышьяка. Однако, хотя в двух видах *Fucus* наблюдалась та же общая тенденция, в их спорангиях содержания были тоже высокие. Конуэй [21] полагает, что с внутриклеточным веществом в *Asterionella formosa* связано 36% мышьяка, а остальное находится в стенках клеток. Семь видов фитопланктона концентрируют мышьяк в жирах [47], т. е. в форме, которая может переходить на следующие трофические уровни [88]. Это отчасти отражает связь мышьяка с углеводной компонентой гликолипидов водорослей [26, 87].

Скорость поглощения зависит от концентрации мышьяка в среде и продолжительности воздействия. Конуэй [21] установил, что сорбция As диатомовой водорослью *Asterionella for-*

mosa вначале идет быстро, сменяясь периодом равновесия с 4-го по 22-й день опыта. Это изменение скорости сорбции было, вероятно, вызвано насыщением позиций в молекулах, способных связывать мышьяк. Таким образом, *A. formosa* и, возможно, другие виды имеют биохимический механизм, способный поддерживать содержание мышьяка в клетках на нетоксичном уровне.

Беспозвоночные. Хотя мышьяк может поступать в тело беспозвоночных с пищей и водой, для большинства видов сильная биоаккумуляция не наблюдалась. В связи с этим мышьяк не дает значительного загрязнения тканей в большинстве индустриальных районов. В некоторых озерах Северной Канады содержания в зоопланктоне и бентосе составляют 700—2400 и <1 — 1300 мг/кг сухого веса соответственно [82]. Эти озера были загрязнены мышьяксодержащими рудничными стоками, в результате чего концентрации As в воде достигают 0,7—5,5 мг/л, а в осадках—6—3500 мг/кг. Таким образом, ФК в планктоне и бентосе не превышают 3400 и 1900 соответственно, если принять в качестве источника загрязнения воду, и 400 и 220 — если донные осадки. Черри и Гатри [17] показали, что осаждение золы при сжигании угля в бассейне реки Саванны (США) приводит к тому, что средняя концентрация мышьяка в различных видах беспозвоночных превышает 20 мг/кг. Дноуглубительные работы приводят к росту ее до 60 мг/кг, что отражает увеличение биологической доступности соединений мышьяка. В незагрязненных водоемах содержания в основном колеблются от <0,5 до 20 мг/кг.

Для беспозвоночных, обитающих в морях и эстуариях, установлен в целом сходный уровень содержаний As. В нескольких видах моллюсков и ракообразных, выловленных в загрязненных прибрежных водах юго-западной Англии, обнаружено до 65 и 35 мг/кг сухого веса соответственно [42]. Литерлэнд и Бертон [44] сообщили, что концентрации мышьяка в гастроподах и пелециподах из Солента достигают 19 мг/кг, а в других эстуариях Великобритании — от 3 до 48 мг/кг. Моллюски *Mytilus edulis* из прибрежных вод ФРГ и Австралии содержали в мягкой ткани только 1—14 мг мышьяка на 1 кг [39, 25]. Сравнительно низкие величины (6—8 мг/кг) были установлены для копепод, амфипод и хетогнат, выловленных в заполярных эстуариях [10].

Распределение мышьяка в тканях зависит от вида организма. Например, около 87% изотопа ^{74}As в морской гастроподе *Littorina littoralis* связано с пищеварительной железой и гонадой, 9% — в раковине и 4% — в ноге [41]. Однако соответствующие величины для *Nucella lapillus* — 3,85 и 7%. Хотя в других группах беспозвоночных, по-видимому, наибольшее со-

держание As — в тканях с высокой метаболической активностью, убедительных доказательств, подтверждающих эту точку зрения, немного.

Главным источником загрязнения является обычно пища, но многие виды извлекают также существенные количества As прямо из воды. В начале опытов поглощение из воды растет с

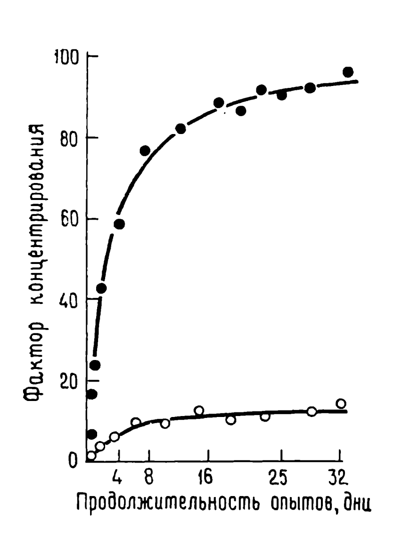


Рис. 2.2. Накопление ^{74}As в моллюсках *Littorina littoralis* (черные кружки) и *Nucella lapillus* (белые кружки). Содержание арсенатов во внешней среде 3 мкг/л [42].

Рис. 2.3. Накопление мышьяка в улитке *Stagnicola emarginata* в опытах с различными формами и концентрациями мышьяка во внешней среде. Продолжительность опытов 28 дней [74]. *1* — As(+3); *2* — диметилнатрийметиларсенат; *3* — As(+5); *4* — диметиларсенат натрия; *5* — содержание As 100 мкг/л; *6* — содержание As 1000 мкг/л; *7* — контроль.

увеличением концентрации As в среде (рис. 2.2 и 2.3). Затем скорость поглощения уменьшается и наступает период равновесия. Поглощение растет также с повышением скорости метаболизма беспозвоночных [41]. Следовательно, низкие температуры и воздействие ингибиторов метаболизма, таких, как цианиды, в целом приводят к уменьшению содержания As в тканях. Аналогичное действие может оказать на морских беспозвоночных пониженная против оптимальной соленость воды.

Скорость поглощения различных форм соединений мышьяка убывает в ряду [74, 41]: As(+5) — As(+3) — метиларсенат натрия = диметиларсенат натрия. Хотя к скорости выделения

мышьяка из организма, вероятно, может быть применен обратный ряд, для подтверждения этого мало данных. Сообщалось [41], что полупериод пребывания меченого изотопа ^{74}As в двух видах морских моллюсков был всего 4—13 дней. Такое быстрое очищение объясняется отчасти уменьшением плотности сухого остатка по мере роста беспозвоночного [44]. Содержания As в тканях могут также падать с повышением положения в трофической цепи, что тоже отражает быстрое самоочищение.

Рыбы. Мышьяк обычно не накапливается ни в пресноводных, ни в морских видах рыб. Следовательно, он не представляет угрозы для рыболовного промысла, за исключением крайне загрязненных участков. Рекордно высокие для пресных вод содержания мышьяка наблюдались в субарктической зоне Канады в небольшом озере, куда поступали рудничные стоки [82]. Здесь в бычке-подкаменщике (*Cottus cognatus*) обнаружено 22 мг As на 1 кг сухого веса, что дает ФК от 2 до 35. Высокие уровни содержания As (0,5—2 мг/кг живого веса) обнаружены также в сиговых рыбах, обитающих в верхней части системы Великих озер [83]. Поскольку в этой области нет мощных индустриальных источников мышьяка, такие содержания, вероятно, отражают свойство тканей сиговых рыб накапливать его. В незагрязненных и умеренно загрязненных водах уровень As в среднем составляет от <0,1 до 0,4 мг/кг живого веса.

Некоторые морские виды рыб содержат относительно много мышьяка. Из 95 рыб (принадлежащих к 9 видам), выловленных в австралийских водах, 20 содержали As свыше 1,1 мг/кг [7]. Концентрации в черном марлине из этой же области колебались от 0,1 до 2,75 мг/кг, в то время как в некоторых видах, обитающих в Центральной Атлантике, максимальные содержания составляли 21 мг/кг [31, 49]. Сравнительно высокие содержания были отмечены в арктической треске и короткорогом подкаменщике (европейский керчак *Myoxocephalus scorpius*), выловленном в незагрязненных заполярных прибрежных водах [9, 10]. Эти величины превышают стандарты систем здравоохранения (обычно 0,5 мг/кг)[1] и, по-видимому, показывают, что некоторые морские виды непригодны в пищу человеку. Следует, однако, отметить, что токсичные неорганические соединения мышьяка в тканях рыб быстро превращаются в органические [57]. Так как последние быстро выводятся из ор-

---

[1] В СССР разработана система гигиенически обоснованных норм предельно допустимых концентраций химических элементов в объектах окружающей среды и в пищевых продуктах, утвержденных Министерством здравоохранения СССР. — *Прим. ред.*

ганизма человека и к тому же мало токсичны, предельно допустимая концентрация 0,5 мг/кг не является, вероятно, опасной для людей. Для выяснения этого вопроса необходимы дополнительные исследования.

Уровень содержания мышьяка в печени не всегда выше, чем в мышечной ткани. Отношение содержаний As печень/мышцы для черного марлина — 1,7 : 1 [49], в короткорогом под-

Таблица 2.5. Распределение форм мышьяка в тканях радужной форели после введения (перорально) 20 мкКи ^{74}As, выраженное в процентных долях общей радиоактивности [57]

Время после введения, ч	Неорганический мышьяк	Однометилированный мышьяк	Неидентифицированные формы	Неидентифицированные органические формы
Мышечная ткань				
6	49,1	16,9	0,0	34,0
12	19,9	5,2	2,9	71,9
24	6,8	1,0	0,0	92,2
96	0,0	0,0	0,0	98,5
Печень				
6	17,2	7,2	1,1	74,5
12	4,5	5,3	0,6	89,6
24	13,2	7,4	3,7	74,6
96	3,1	5,2	0,0	91,7
Почки				
6	30,1	7,7	5,0	57,3
12	29,7	11,8	5,6	52,9
24	6,9	15,2	0,0	75,7
96	6,1	6,9	2,9	84,0

каменщике — 2 : 1, в арктическом гольце — 1,4 : 1 [9]. Напротив, в арктической треске это отношение составило 0,1 : 1 [10] и 0,2—0,5 : 1 — для различных глубоководных видов [31]. Следовательно, программы мониторинга содержаний мышьяка должны будут включать анализ различных тканей рыб.

Быстрое превращение неорганического мышьяка в органические формы происходит у различных видов [74, 57]. Введение радиоактивного изотопа ^{74}As в радужную форель дает высокие содержания неорганического мышьяка в различных тканях в течение 6 ч (табл. 2.5). Затем наблюдаются постепенный рост доли органических соединений As и соответствующее снижение доли неорганических форм. Как отмечалось выше, полезно было бы знать, происходит ли столь быстрое превращение в промысловых видах рыб с высоким уровнем концентрации As в тканях.

Мышьяк первоначально поглощается рыбами в основном с пищей, а не с водой [35, 86]. Поскольку скорость поглощения выше у молоди, содержания As и в печени, и в мышцах убывают с увеличением размера почти у всех видов, если их выражать в весовых единицах. Самоочищение от мышьяка у рыб протекает быстро. Барроуз и др. [5] показали, что полупериод очищения от As_2O_3 мышечной ткани ушастого окуня всего 1 день. Близкий результат получен для радужной форели, у которой через 96 ч после введения (перорально) дозы ^{74}As содержание мышьяка в организме упало на 80%. Соответствующие величины для крови в целом, плазмы и красных кровяных телец составили 67, 66 и 69% соответственно. Хотя имеющиеся данные весьма ограниченны, можно предполагать, что главный путь удаления мышьяка у радужной форели и, вероятно, у других видов — через жабры.

Токсичность

Водные растения и беспозвоночные. Токсичность соединений мышьяка меняется в зависимости от его валентности. В сопоставимых условиях арсениты более токсичны по отношению к водным организмам, чем арсенаты. Однако различия в условиях проведения опытов ведут к большой изменчивости данных о токсичности для большинства соединений мышьяка. Например, прекращение роста водоросли *Chlorella vulgaris* под действием Na_2HAsO_4 наблюдалось при содержании 0,06 мг/л [24], тогда как соответствующие величины для As_2O_5 и $NaAsO_3$ были 0,5—1,0 мг/л [13, 54]. Хотя двузамещенный арсенат натрия задерживает развитие *Chlamydomonas* sp при концентрации 1 мкмоль [19], ограничение роста *Chlamydomonas reinhardtii* наблюдалось при уровне концентрации арсената 1—100 мкмоль [64]. Аналогично «недействующие» концентрации As^{3+}, As^{5+} и общего мышьяка колеблются от 0,16 до 1000 мг/л для различных видов водорослей [46, 21]. Такое расхождение результатов отражает различия условий опытов; особое значение приобретает определение отношений As^{3+}/As^{5+} в водах. Эффективность природоохранных мероприятий в случае мышьяксодержащих стоков может быть повышена, если известны его химические формы в стоках.

Влияние $NaAsO_2$, As_2O_3 и AsS_3 на задержку развития ряда видов беспозвоночных отмечалось при концентрациях 0,4—40 мг/л. Это относится к водным насекомым [30, 71], моллюскам [15, 48], коловраткам [46] и зоопланктону [30]. В воде с 96 мг As^{3+} на 1 л через 14 дней смертность амфипод *Gammarus pseudolimnaeus* достигала 100% [74]. Однако для двух видов гастропод и одного вида насекомых (в личиночной стадии) при

аналогичных условиях опыта смертности не было. Дополнительное выдерживание этих же организмов среде с 0,97 мг As^{5+} на 1 л не снижало их жизнеспособности. Высокая токсичность As^{3+} по отношению к водным животным вызвана взаимодействием его с SH-группой протеинов, что ведет к ингибированию энзимов. As^{5+}, по-видимому, не реагирует с SH-группами.

Токсичность по отношению к водным организмам и беспозвоночным падает в целом с ростом pH среды вследствие происходящего при этом перехода мышьяка в более окисленные состояния. Аналогично добавление фосфата в среду культивирования препятствует токсичному действию мышьяка на водные растения. Это связано с тем, что фосфаты ингибируют биотрансформацию соединений мышьяка в более токсичные состояния. Кроме того, поскольку арсенат участвует в реакциях фосфорилирования, при высоком уровне содержания фосфора, конкурирующего с мышьяком, доступность реакционных центров для последнего снижается. Хотя катионы и органические хелатообразователи, по-видимому, тоже действуют как антагонисты мышьяка, подтверждающих это данных мало и для растений, и для животных. Как и у большинства металлов, влияние температуры на токсичность мышьяка зависит от формы нахождения. Шефер и Пайпс [69] показали, что LC_{50}(24 ч)[1] As^{5+} для коловраток *Philodina roseola* изменяется от 40 до 150 мг/л в интервале температур 5—35 °C (рис. 2.4). Сходный, но менее выраженный эффект отмечен для 48—96-часовых опытов.

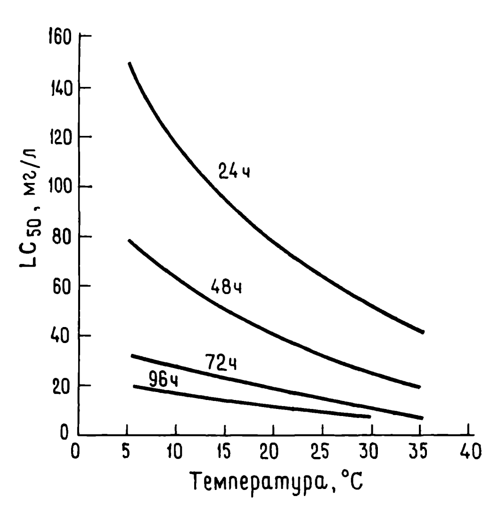


Рис. 2.4. Влияние продолжительности опыта на температурную зависимость токсичности арсената по отношению к коловратке *Philodina roseola* [56].

Рыбы. Для арсенита натрия и трехокиси мышьяка LC_{50} колеблется от 0,05 до 59 мг/л в зависимости от возраста, вида и условий опыта (табл. 2.6). В то время как LC_{50} для ар-

---

[1] Концентрация, летальная для 50% организмов за время 24 ч. — *Прим. ред.*

Таблица 2.6. Острая токсичность соединений мышьяка для рыб

Вид	Соединение	Токсичность*, мг/л	Температура, °C	pH	Общая жесткость, мг/л	Растворенный кислород, мг/л	Литературный источник
Мальки маскинонга двухнедельные	Арсенит натрия	1,1	15—17	7,2—7,9	149—191**	8,0—10,5	[75]
пятинедельные	То же	2,6	15—17	7,2—7,9	149—191**	8,0—10,5	[75]
двенадцатинедельные	»	16,0	15—17	7,2—7,9	149—191**	8,0—10,5	[75]
Мальки маскинонга	»	0,05	15	7,2—7,7	149—190**	8,0—10,5	[60]
Гамбузия	»	59	21	н. д.	н. д.	н. д.	[37]
Гамбузия	Однозамещенный метиларсенат натрия	182—1300	21	н. д.	н. д.	н. д.	[37]
Глубоководный сиг	Трехокись мышьяка	17	6—8	н. д.	40—48	н. д.	[61]
Самцы гольяна	Трисульфид мышьяка	135	22—25	7,2—7,9	40—48	н. д.	[23]

Примечания. * Токсичность выражена в LC_{50} (96 ч), кроме специально отмеченного случая. ** Общая щелочность; н. д. — нет данных.

сената колеблется в узких пределах (5—15 мг/л), трисульфид мышьяка и метилированные соединения, вероятно, менее опасны для рыб [74, 46, 30]. В целом мышьяк крайне ядовит при суммарном содержании 1—50 мг/л, хотя некоторые виды могут вынести $n \cdot 1000$ мг/л [72, 46, 32]. Поскольку токсичность соединений мышьяка существенно зависит от степени окисления, такие обобщенные данные дают предельные величины для оценки потенциального воздействия сбрасываемых вод.

Токсичность большинства органических соединений мышьяка еще детально не исследована. Одна из немногочисленных работ в этой области [40] показала, что органомышьяковые соединения в концентрации 0,5 мг/л вызывают стопроцентную смертность нескольких видов водорослей; соответствующие значения для кладоцер *Daphnia,* самцов гольяна и изумрудного шайнера (*Notropis*) колеблются от 0,1 до 1,0 мг/л. Поскольку эти концентрации сравнимы с полученными для неорганического As(+3), необходимо провести дополнительные исследования.

У зеленой солнечной рыбы, пойманной в загрязненном озере (содержание As 1—20 мг/л), обнаружены существенные повреждения тканей печени [73] — значительное замещение ядер и образование аномальных форм паренхимальных гепатоцитов. У большинства исследованных особей развиты очаги омертвления тканей, аутофагия вакуолей, плотные гранулоциты и увеличенные гепатоциты. Эти изменения показывают, что постоянное пребывание в загрязненной среде ведет к значительным отклонениям функций печени у зеленой солнечной рыбы.

Человек. Арсенаты не связывают сульфгидрильные и гидроксильные группы и поэтому не ингибируют энзиматические системы. Однако арсенаты ингибируют синтез АТФ, разрывая его реакциями окисления. Арсениты, напротив, сильно взаимодействуют с сульфгидрильными группами и протеинами тканей, например с кератином кожи, ногтей и волос. Именно поэтому волосы используются для измерения уровня содержания мышьяка в теле человека. У арсенитов более долгий полупериод пребывания в теле млекопитающих, чем у других соединений мышьяка. Симптомы хронической интоксикации у млекопитающих — ухудшение координации движений, нервные расстройства, затрудненное дыхание, нарушение функций почек и дыхательных путей.

Есть подозрение, что мышьяк — канцероген, однако невозможность подтвердить эпидемиологические доказательства экспериментальными данными привела некоторых авторов к заключению, что он является коканцерогеном. Сообщалось о положительной корреляции доза — ответ между концентрацией мышьяка (максимум 1,82 мг/л) в питьевой воде на Тайване и

случаями рака кожи [77]. Аналогичная положительная корреляция наблюдалась у рабочих, занятых на производстве арсенатов свинца и кальция, между смертностью от рака легких и нахождением в среде с повышенным содержанием мышьяка [59]. Такие же тенденции отмечались и у рабочих медеплавильных производств [4, 63]. Поступление трехокиси мышьяка, медной руды и золы через дыхательные пути в легкие приводит к аденокарциноме [36].

Питрес и др. [62] сообщили, что неорганический мышьяк препятствует синтезу ДНК. Арсенат натрия снижает включение меченых нуклеотидов в клетки кожи и лимфоциты. Предполагается, что мышьяк может замещать фосфор в цепочке ДНК. Напротив, Лофрот и Эймс [45] не обнаружили мутагенного действия неорганических соединений трехвалентного и пятивалентного мышьяка на *Salmonella typhimurium*. Бодуэн [6] установил, что эмбриотоксичность и тератогенное действие арсената натрия на крыс зависят от дозы. Тератогенное действие включает дефекты зрения (анофтальмию и микрофтальмию), экзенцефалию и недоразвитие почек и гонад. Первые шейные позвонки (атласы) были недоразвиты или отсутствовали у 63% плодов, исследованных в отношении дефектов скелета. Ферм [28] наблюдал следующие дефекты развития у зародышей хомяков, погибших вследствие инъекций арсената натрия: расщепление нёба («волчья пасть») и губы, микрофтальмию, деформацию ушей, аномалий мочеполовой системы.

Управление профессиональной безопасности и здравоохранения США (OSHA), основываясь на результатах исследования канцерогенных свойств мышьяка, обнародовало окончательный стандарт по профессиональной опасности в отношении неорганического мышьяка, вступивший в действие с 1 августа 1978 г. Максимально допустимая доза мышьяка была понижена с 500 до 10 мкг/м^3 воздуха в течение 8-часового периода. Новый стандарт на мышьяк вызовет определенные трудности на плавильных производствах меди, цинка, золота и свинца, где мышьяк является побочным продуктом; скажется он и на потребителях трехокиси мышьяка. Пока лишь немногие металлургические заводы начали принимать меры, направленные на выполнение требований нового стандарта. Особенно отстает в этом вопросе Канада.

Литература

1. *Ahrland, S.* 1966. Factors contributing to (b)-behaviour in acceptors. Structure and Bonding 1: 207—220.
2. *Andreae, M. O.* 1979. Arsenic speciation in seawater and interstitial waters; the influence of biological-chemical interactions on the chemistry of a trace element. Limnology and Oceanography 24: 440—452.

3. *Aston, S. R., I. Thornton, J. S. Webb, B. L. Milford, and J. B. Purves.* 1975. Arsenic in stream sediments and waters of south west England. The Science of the Total Environment 4: 347—358.
4. *Axelson, O., E. Dahlgren, C. D. Jansson, and S. O. Rehnlund.* Arsenic exposure and mortality: a case-referent study from a Swedish Copper smelter. British Journal of Industrial Medicine 35: 8—15.
5. *Barrows, M. E., S. R. Petroceli, K. J. Macek, and J. J. Caroll.* 1980. Bioconcentration and elimination of selected water pollutants by Bluegil Sunfish (Lepomis macrochirus). In: *R. Hague* (Ed), Dynamic exposure and hazard assessment of toxic chemicals. Ann Arbor Science, Ann Arbor, pp. 379—392.
6. *Beaudoin, A. R.* 1974. Teratogenicity of sodium arsenate in rats. Teratology 10: 153—158.
7. *Bebbington, G. N., N. H. Mackay, R. Chvojka, R. J. Williams, A. Dunn, and E. H. Auty.* 1977. Heavy metals, selenium and arsenic in nine species of Australian commercial fish. Australian Journal of Marine and Freshwater Research 28: 277—286.
8. *Bertine, K. K., and E. D. Goldberg.* 1971. Fossil fuel combustion and the major sedimentary cycle. Science 173: 233—235.
9. *Bohn, A., and B. W. Fallis.* 1978. Metal concentrations (As, Cd, Cu, Pb, and Zn) in shorthorn sculpins, Myoxocephalus scorpius (Linnaeus) and Arctic char, Salvelinus alpinus (Linnaeus), from the vicinity of Strathcona Sound, Northwest Territories. Water Research 12: 659—663.
10. *Bohn, A., and R. O. McElroy.* 1976. Trace metals (As, Cd, Cu, Fe, and Zn) in Arctic cod, Boreogadus saida, and selected zooplankton from Strathcona Sound, northern Baffin Island. Journal of the Fisheries Research Board of Canada 33: 2836—2840.
11. *Boyle, R. W. and I. R. Jonasson.* 1973. The geochemistry of arsenic and its use as an indicator element in geochemical prospecting. Journal of Geochemical Exploration 2: 251—296.
12. *Braman, R. S., and C. C. Foreback.* 1973. Methylated forms of arsenic in the environment. Science 182: 1247—1249.
13. *Brown, B. T., and B. M. Rattigan.* 1979. Toxicity of soluble copper and other metals ions to Elodea canadensis. Environmental Pollution 20: 303—314.
14. *Bryan, G. W.* 1976. Some aspects of heavy metal tolerance in aquatic organisms. In: *A. P. M. Lockwood* (Ed.), Effects of pollutants on aquatic organisms. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 7—34.
15. *Calabrese, A., R. S. Collier, D. A. Nelson, and J. R. MacInnes.* 1973. The toxicity of heavy metals to embryos of the American oyster, Crassostrea virginica. Marine Biology 18: 162—166.
16. *Chau, Y. K., and P. T. S. Wong.* 1978. Occurence of biological methylation of elements in the environment. In: *F. E. Brinckman and J. M. Bellama* (Eds.), Organometals and organometalloids. American Chemical Society Symposium Series No. 82, American Chemical Society, Washington, D. C., pp. 39—53.
17. *Cherry, D. S., and R. K. Guthrie.* 1977. Toxic metals in surface waters from coal ash. Water Resources Bulletin 13: 1227—1236.
18. *Christensen, E. R., and N. K. Chien.* 1979. Arsenic, mercury and other elements in dated Green Bay sediments. Proceedings of the International Conference on Heavy Metal in the Environment, London, pp. 373—376.
19. *Christensen, E. R., and P. A. Zielski.* 1980. Toxicity of arsenic and PCB to a green alga (Chlamydomonas). Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 25: 43—48.
20. *Clement, W. H., and S. D. Faust.* 1981. The release of arsenic from contaminated sediments and muds. Journal of Environmental Science and Health. Part A. 16: 87—122.
21. *Conway, H. L.* 1978. Sorption of arsenic and cadmium and their effect on

growth, micronutrient utilization, and photosynthetic pigment composition of Asterionella formosa. Journal of the Fisheries Research Board of Canada 35: 286—294.
22. *Crecelius, E. A., M. H. Bothner, and R. Carpenter.* 1975. Geochemistries of arsenic, antimony, mercury, and related elements in sediments of Puget Sound. Environmental Science and Technology 9: 325—333.
23. *Curtis, M. W., T. L. Copeland, and C. H. Ward.* 1979. Acute toxicity of 12 industrial chemicals to freshwater and saltwater organisms. Water Research 13: 137—141.
24. *de Jong, L. E.* 1965. Tolerance of Chlorella vulgaris for metallic and nonmetallic ions. Journal of Microbiology and Seriology 31: 301—313.
25. *Edmonds, J. S., and K. A. Francesconi.* 1977. Methylated arsenic from marine fauna. Nature 265: 436.
26. *Edmonds, J. S., and K. A. Francesconi.* 1981. Arseno-sugars from brown kelp (Ecklonia radiata) as intermediates in cycling of arsenic in a marine ecosystem. Nature 289: 602—604.
27. *Ferguson, J. F., and J. Gavis.* 1972. A review of the arsenic cycle in natural waters. Water Research 6: 1259—1274.
28. *Ferm, V. H.* 1974. Effects of metal pollutants upon embryonic development. Reviews in Environmental Health 1: 237—259.
29. *Franzin, W. G., and G. A. McFarlane.* 1980. An analysis of the aquatic macrophyte, Myriophyllum exalbescens, as an indicator of metal contamination of aquatic ecosystems near a base metal smelter. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 24: 597—605.
30. *Gilderhus, P. A.* 1966. Some effects of sublethal concentrations of sodium arsenite on bluegies and the aquatic environment. Transactions of the American Fisheries Society 95: 289—296.
31. *Grieg, R. A., D. R. Wenzloff, and J. B. Pearce.* 1976. Distribution and abundance of heavy metals in finfish, invertebrates, and sediments collected at a deepwater disposal site. Marine Pollution Bulletin 7: 185—187.
32. *Hale, J. G.* 1977. Toxicity of metal mining wastes. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 17: 66—73.
33. *Huang, P. M., and W. K. Liaw.* 1978. Distribution and fractionation of arsenic in selected fresh water lake sediments. Internationale Revue der Gesamten Hydrobiologie 63: 533—543.
34. *Huang, P. M., and W. K. Liaw.* 1979. Adsorption of arsenite by lake sediments. Internationale Revue der Gesamten Hydrobiologie 64: 263—271.
35. *Isensee, A. R., P. C. Kearney, E. A. Woolson, G. E. Jones, and V. P. Williams.* 1973. Distribution of alkyl arsenicals in model ecosystems. Environmental Science and Technology 7: 841—845.
36. *Ishinishi, N., Y. Kodama, K. Nobutomo, and A. Hisanaga.* 1977. Preliminary experimental study on carcinogenicity of arsenic trioxide in rat lung. Environmental health Perspectives 19: 191—196.
37. *Johnson, C. R.* 1978. Herbicide toxicities in the mosquito fish, Gambusia affinis. Proceedings of the Royal Society of Queensland (Australia) 89: 25—27.
38. *Johnson, D. L., and R. J. Braman.* 1975. Alkyl and inorganic arsenic in air samples. Chemosphere 4: 333—338.
39. *Karbe, L., Ch. Schnier, and H. O. Siewers.* 1977. Trace elements in mussels (Mytilus edulis) from coastal areas of the North Sea and the Baltic. Multielement analyses using instrumental neutron activation analysis. Journal of Radioanalytical Chemistry 37: 927—943.
40. *Kenaga, E. E., and R. J. Moolenaar.* 1979. Fish and Daphnia toxicity as surrogates for aquatic vascular plants and algae. Environmental Science and Technology 13: 1479—1480.
41. *Klumpp, D. W.* 1980. Accumulation of arsenic from water and food by Littorina littoralis and Nucella lapillus. Marine Biology 58: 265—274.

42. *Klumpp, D. W., and P. J. Peterson.* 1979. Arsenic and other trace elements in the waters and organisms of an estuary in SW England. Environmental Pollution 19: 11—20.
43. *Kobayashi, S., and G. F. Lee.* 1978. Accumulation of arsenic in sediments of lakes treated with sodium arsenite. Environmental Science and Technology 12: 1195—1200.
44. *Leatherland, T. M., and J. D. Burton.* 1974. The occurrence of some trace metals in coastal organisms with particular reference to the Solent region. Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom 54: 457—468.
45. *Lofroth, G., and B. N. Ames.* 1978. Mutagenicity of inorganic compounds in Salmonella typhimurium: arsenic, chromium, and selenium. Mutation Research 53: 65—66.
46. *Luh, M. D., R. A. Baker, and D. E. Henley.* 1973. Arsenic analysis and toxicity — a review. The Science of the Total Environment 2: 1—12.
47. *Lunde, G.* 1972. The analysis of arsenic in the lipid phase from marine and limnetic algae. Acta Chemica Scandinavica 2: 2642—2644.
48. *MacInnes, J. R., and F. P. Thurberg.* 1973. Effects of metals on the behavior and oxygen consumption of the mud snail. Marine Pollution Bulletin 4: 185—186.
49. *Mackay, N. J., N. M. Kazacos, R. J. Williams, and M. I. Leedow.* 1975. Selenium and heavy metals in black marlin. Marine Pollution Bulletin 6: 57—60.
50. *McBride, B. C., H. Merilees, W. R. Cullen, and W. Pickett.* 1978. Anaerobic and aerobic alkylation of arsenic, In: *F. E. Brinckman and J. M. Bellama* (Eds.), Organometals and organometalloids. American Chemical Society Symposium Series No. 82, American Chemical Society, Washington, D. C., pp. 94—115.
51. *Moore, J. M.* 1979. Diversity and indicator species as measures of water pollution in a subarctic lake. Hydrobiologia 66: 73—80.
52. *Moore, J. W.* 1981. Epipelic algal communities in a eutrophic northern lake contaminated with mine wasters. Water Research 15: 97—105.
53. *Moore, J. M., D. Sutherland, and V. Beaubien.* 1978. A biological and water quality survey of Prosperous lake, Wash lake, and the Yellowknife river, Manuscript Report. Environmental Protection Service, Environment Canada, Yellowknife, 40 pp.
54. *Nasu, Y., and M. Kugimoto.* 1981. Lemna (duckweed) as an indicator of water pollution. I. The sensitivity of Lemna paucicostata to heavy metals. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 10: 159—169.
55. National Academy of Sciences. 1977. Arsenic. Committe on Medical and Biologic Effects of Environmental Pollutants. National Academy of Sciences, Washington, D. C., 332 pp.
56. National Research Council of Canada. 1978. Effects of arsenic in the Canadian environment. Publication No. NRCC 15391 of the Environmental Secretariat. Ottawa, Canada, 349 pp.
57. *Oladimeji, A. A., S. U. Qadri, G. K. H. Tam, and A. S W. DeFreitas.* 1979. Metabolism of inorganic arsenic to organoarsenicals in rainbow trout (Salmo gairdneri). Ecotoxicology and Environmental Safety 3: 394—400.
58. *Oscarson, D. W., P. M. Huang, and W. K. Liaw.* 1980. The oxidation of arsenite by aquatic sediments. Journal of Environmental Qaulity 9: 700—703.
59. *Ott, M. G., B. B. Holder, and H. L. Gordon.* 1974. Respiratory cancer and occupational exposure to arsenicals. Archives of Environmental Health 29: 250—255.
60. *Paladino, F. V., and J. R. Spotila.* 1978. The effect of arsenic on the thermal tolerance of newly hatched muskellunge fry (Esox masquinongy). Journal of Thermal Biology 3: 223—227.
61. *Passino, D. R. M., and J. M. Kramer.* 1980. Toxicity of arsenic and PCB's

to fry of deepwater ciscoes (Coregonus). Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 24: 527—534.
62. *Petres, J., D. Baron, and M. Hagedorn.* 1977. Effects of arsenic cell metabolism and cell proliferation: cytogenetic and biochemical studies. Environmental Health Perspectives 19: 223—227.
63. *Pinto, S. S., P. E. Enterline, V. Henderson, and M. O. Varner.* 1977. Mortality experience in relation to a measured arsenic trioxide exposure. Environmental Health Perspectives 19: 127—130.
64. *Planas, D., and F. P. Healey.* 1978. Effects of arsenate on growth and phosphorous metabolism of phytoplankton. Journal of Phycology 14: 337—341.
65. *Reay, P. E.* 1972. The accumulation of arsenic from arsenic-rich natural waters by aquatic plants. Journal of Applied Ecology 9: 557—565.
66. *Richardson, C. W., J. D. Price, and E. Burnett.* 1978. Arsenic concentrations in surface runoff from small watersheds in Texas. Journal of Environmental Quality 7: 189—192.
67. *Ruppert, D. F., P. K. Hopke, C. Clute, W. Metzger, and D. Crowley.* 1974. Arsenic concentrations and distribution in Chutaugua Lake sediments. Journal of Radioanalytical Chemistry 23: 159—169.
68. *Sanders, J. G.* 1979. The concentration and speciation of arsenic in marine macroalgae. Estuarine and Coastal Marine Science 9: 95—99.
69. *Schaefer, E. D., and W. O. Pipes.* 1973. Temperature and the toxicity of chromate and arsenate to the rotifer, Philodina roseola. Water Research 7: 1781—1790.
70. *Seydel, I. S.* 1972. Distribution and circulation of arsenic through water, organisms and sediments of Lake Michigan. Archiv fuer Hydrobiologie 71: 17—30.
71. *Sohacki, L. D.* 1968. Dynamics of arsenic in the aquatic environment. Ph. D. Thesis, Michigan State University, Lansing, Michigan, 101 pp.
72. *Sorensen, E. M. B.* 1976. Toxicity and accumulation of arsenic in green sunfish, Lepomis cyanellus, exposed to arsenate in water. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 15: 756—761.
73. *Sorensen, E. M. B., R. R. Mitchell, C. W. Harlan, and J. S. Bell.* 1980. Cytological changes in the fish liver following chronic, environmental arsenic exposure. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 25: 93—99.
74. *Spehar, R. L., J. T. Fiandt, R. L. Anderson, and D. L. DeFoe.* 1980. Comparative toxicity of arsenic compounds and their accumulation in invertebrates and fish. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 9: 53—63.
75. *Spotila, J. R., and V. F. Paladino.* 1979. Toxicity of arsenic to developing muskellunge fry (Esox masquinongy). Comparative Biochemistry and Physiology 62C: 67—69.
76. *Thornton, I., H. Walting, and A. Darracott.* 1975. Geochemical studies in several rivers and estuaries used for oyster rearing. The Science of the Total Environment 4: 325—345.
77. *Tseng, W. P.* 1977. Effects and dose-response relationships of skin cancer and blackfoot disease with arsenic. Environmental Health Perspectives 19: 109—119.
78. United States Minerals Yearbooks. 1911—1979. Bureau of Mines. US Department of the Interior, Washington, D. C.
79. *Vallee, B. L.* 1973. Arsenic. Air Quality Monograph No. 73—80, American Petroleum Institute, Washington, D. C. 36 pp.
80. *Van der Veen, C., and J. Huizenga.* 1980. Combating river pollution taking the Rhine as an example. Progress in Water Technology 12: 1035—1059.
81. *Wagemann, R.* 1978. Some Theoretical aspects of stability and solubility of inorganic arsenic in the freshwater environment. Water Research 12: 139—145.

82. *Wagemann, R., N. B. Snow, D. M. Rosenberg, and A. Lutz.* 1978. Arsenic in sediments, water and aquatic biota from Lakes in the vicinity of Yellowknife, Northwest Territories, Canada. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 7: 169—191.
83. *Walsh, D. F., B. L. Berger, and J. R. Bean.* 1977. Mercury, arsenic, lead, cadmium, and selenium residues in fish, 1971—73-National pesticide monitoring program. Pesticides Monitoring Journal 11: 5—34.
84. *Waslenchuk, D. G.* 1979. The geochemical controls on arsenic concentrations in southeastern United States rivers. Chemical Geology 24: 315—325.
85. *Waslenchuk, D. G., and H. L. Windom.* 1978. Factors controlling the estuarine chemistry of arsenic. Estuarine and Coastal Marine Science 7: 455—464.
86. *Woolson, E. A.* 1975. Bioaccumulation of arsenicals. In: *E. A. Woolson* (Ed.), Arsenical pesticides. American Chemical Society Symposium Series No. 7, American Chemical Society, Washington, D. C. pp. 97—107.
87. *Wrench, J. J., and R. F. Addison.* 1981. Reduction, methylation, and incorporation of arsenic into lipids by the marine phytoplankton Dunaliella tertiolecta. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science 38: 518—523.
88. *Wrench, J. J., S. W. Fowler, and M. Y. Unlu.* 1979. Arsenic metabolism in a marine food chain. Marine pollution Bulletin. 10: 18—20.
89. *Yim, W. W. S.* 1976. Heavy metal accumulation in estuarine sediments in a historical mining of Cornwall. Marine Pollution Bulletin. 7: 147—150.

3. Кадмий

Химические свойства

Кадмий — второй элемент в триаде IIб-группы (Zn, Cd, Hg) периодической системы элементов. Устойчивое состояние кадмия в природной среде — Cd^{2+}. Чистый кадмий — серебристо-белый, со слабым голубоватым оттенком, ковкий металл. По сравнению с другими элементами класса б — цинком и ртутью — он имеет промежуточные свойства, в том числе характерны умеренная ковалентная составляющая в химических связях и высокое сродство к SH-группам. Это приводит к большой растворимости в жирах, аккумуляции в живом веществе и токсичности его соединений. Кадмий накапливается в печени и почках из-за сильного взаимодействия с цистеином с образованием металлотионеина. Поскольку метаболизм кадмия тесно связан с метаболизмом цинка, металлотионеин связывает и переносит и кадмий, и цинк. Кадмий способен замещать цинк во многих жизненно важных энзиматических реакциях, приводя к их разрыву или торможению.

Являясь металлами, цинк и кадмий более мягкие, легкоплавкие и более электроположительные, чем соседние с ними металлы переходной группы периодической таблицы. По химическим свойствам кадмий — аналог цинка и отличается от ртути как по свойствам свободной, элементарной формы, так и по свойствам своих соединений. $Cd(OH)_2$ более основной, чем $Zn(OH)_2$, в то время как $Hg(OH)_2$ — крайне слабое основание. Галогениды цинка и кадмия имеют преимущественно ионную природу, тогда как $HgCl_2$ — ковалентное соединение, почти не диссоциирующее в водном растворе. Комплексы Hg^{2+} в целом на несколько порядков устойчивее комплексов Zn^{2+} и Cd^{2+}. Свойства ртути могут рассматриваться как проявление эффекта «инертных пар», приводящего к необычно высокому потенциалу ионизации и большим отрицательным электродным потенциалам ее комплексов. Вследствие сильной склонности к образованию ковалентных связей ртуть образует большое число металлоорганических соединений вида R_2Hg и RHgX, устойчивых в воздухе и воде. Аналогичные соединения цинка и кад-

мия неустойчивы в этих условиях. Необычная устойчивость соединений ртути связана также с очень малым сродством ее к кислороду. Возможность биологического метилирования этих элементов обсуждалась с точки зрения сравнения легкости образования связей металл — углерод [105] и потенциалов восстановления элементов [81]. В настоящее время предполагается, что такие металлы, как ртуть, олово, палладий, платина, золото и таллий, а также металлоиды — мышьяк, селен, теллур и сера — при биологическом метилировании присоединяют метильные группы от таких доноров, как метилкоболамин, в то время как свинец, кадмий и цинк, по-видимому, не способны к биологическому метилированию из-за крайней неустойчивости их моноалкильных производных.

Производство, использование и поступление в окружающую среду

Производство. Кадмий, как правило, присутствует вместе с цинком в карбонатных и сульфидных рудах. Его получают также в виде побочного продукта при рафинировании других металлов. Поэтому человеческое общество, получая такие металлы, как медь, свинец и цинк, в течение нескольких столетий непроизвольно загрязняло окружающую среду кадмием.

Таблица 3.1. Мировое производство кадмия [98, 70]

Период, годы	Производство, 10^5 т
1911—1920	0,01
1921—1930	0,07
1931—1940	0,26
1941—1950	0,48
1951—1960	0,84
1961—1970	1,40
1971—1980	1,50

Кадмий и его соединения сейчас все шире применяются в разнообразных промышленных изделиях и процессах, вследствие чего его производство заметно растет. Так, за период 1911—1950 гг. общая добыча кадмия составила менее 90 тыс. т, а в 1971—1980 гг. выросла до 150 тыс. т (табл. 3.1).

Использование. *Гальванические покрытия.* Кадмий наносится либо электролитически, либо механически на предметы для придания им блеска и коррозионной стойкости. Это детали и отделка в автомобильной и авиационной промышленности,

метизы и скобяные изделия, металлические детали морских судов, детали для радио- и телевизионной техники, бытовые приборы. Кадмий используется также для производства упаковочных материалов (кроме пищевой промышленности).

Красители. Сульфиды кадмия имеют оранжево-желтый цвет, а сульфоселениды кадмия — розово-красный и каштановый. Эти красители используются в производстве пластмасс, керамики, красок и облицовочных материалов. Кадмиевые пигменты используются при окраске транспортных средств, в отделке высококачественных промышленных изделий и в красной глазури на стекле бутылок кока-колы.

Стабилизаторы пластмасс. Стеараты кадмия используются как стабилизаторы в производстве поливинилхлоридных пластмасс (ПВХ). Они стабилизируют двойные связи в полимере, замещая лабильные хлораллильные группировки. Добавки солей бария (или цинка), эпоксидных смол и органических фосфитных эфиров защищают полимер от образования избытка хлора или хлоридов. Эластичные ПВХ широко используются в производстве каландрированных материалов и пластизолей. Однако стабилизаторы на основе кадмия не используются в производстве гибких ПВХ для упаковки пищевых продуктов. Применение кадмия в производстве ПВХ в Японии заметно сокращается с 1970 г.

Источники тока. Благодаря высокой степени обратимости электрохимических реакций в широком диапазоне температур, низкой скорости саморазрядки и простоте регенерации разряженных аккумуляторов кадмий широко используется в электрических аккумуляторах. Эти аккумуляторы применяются в разнообразных потребителях тока: в аккумуляторных зубных щетках и бритвах, дрелях и ножовках, медицинских приборах, средствах связи и аварийных источниках света, самолетах, спутниках и ракетах, а также в экспедиционном снаряжении для полярных областей.

Другие виды использования. Прочие виды использования кадмия — это: а) кадмиевые покрытия кинескопов, флуоресцентных ламп, рентгеновских экранов, катодно-лучевых трубок и фосфоресцирующих меток; б) кадмиевые сплавы в кадмиево-серебряных припоях, в автоматических системах пожаротушения, в противопожарных датчиках, прокладках клапанов газовых баллонов высокого давления, в троллейбусных и телефонных проводах и в решетках автомобильных радиаторов; в) электрические и электронные приборы — мощные реле, переключатели, контакты автомобильных прерывателей, солнечные батареи и фотоэлементы.

Потребление кадмия после падения в США в 1977 г. возросло на 18% в 1978 г. и продолжает увеличиваться (табл.

Таблица 3.2. Потребление кадмия в США по отраслям промышленности [98]

Отрасль	Потребление, $\times 10^3$ кг						
	1965	1970	1972	1974	1976	1978	1979
Гальванические покрытия	2447	2052	2869	2718	2690	1533	1638
Красители	1160	587	1917	997	1631	586	626
Стабилизаторы пластмасс	385	1081		906		496	530
Источники тока	279	136	953	544	1060	992	1060
Припои и др.	408	251		441		135	145
Транспортные средства						767	819

3.2). Графа «Транспортные средства», которая включает кадмий, учитывавшийся до 1978 г. в других графах, составляет 17% общего потребления [98]. Распределение по остальным категориям потребителей следующее: 1) электрохимические и механические покрытия металлоизделий — 34%; 2) никелево-кадмиевые, серебряно-кадмиевые и ртутно-кадмиевые источники тока — 22%; 3) красители — 13%; 4) пластмассы и синтетические материалы — 11%; 5) сплавы и пр. — 3%.

Распределение и миграция в водных системах

Формы нахождения в природных водах. *Взаимодействие с неорганическими лигандами.* Кадмий — это литофильный и халькофильный элемент. При величинах pH, наблюдаемых в природе, он подвергается гидролизу. В триаде Zn—Cd—Hg существуют заметные различия в отношении взаимодействия с лигандами. Ион ртути гидролизуется при pH 2—6, давая $Hg(OH)_2$ в качестве конечного продукта при pH 6. Cd^{2+} всегда присутствует как двузарядная частица до pH 8, если нет каких-либо анионов-осадителей, например фосфата или сульфида. Кадмий начинает гидролизоваться при pH 9, образуя частицу $Cd(OH)^+$. Кадмиевые комплексы с большим количеством лигандов не имеют значения при pH, обычных для природной среды.

Формы нахождения кадмия в зависимости от содержания хлоридов при pH 8,5 показаны на рис. 3.1. Необходимо отметить, что крайне низкие или высокие величины pH и концентрации хлоридов никогда не наблюдаются в природных водах. В отсутствие анионов-осадителей Cd^{2+} может сорбироваться на взвешенных частицах, давать комплексные соединения с органическим веществом и переноситься в этих формах.

В отношении взаимодействия с кадмием хлориды более избирательны, чем многие органические комплексообразователи. У тяжелых металлов степень ковалентности связей металл — хлорид заметно меняется. Поэтому хлоридные комплексы конкурируют с труднорастворимыми осадками и органическими комплексами тяжелых металлов в последовательности Hg > >Cd>Pb>Zn. Кроме того, хлоридные комплексы тяжелых ме-

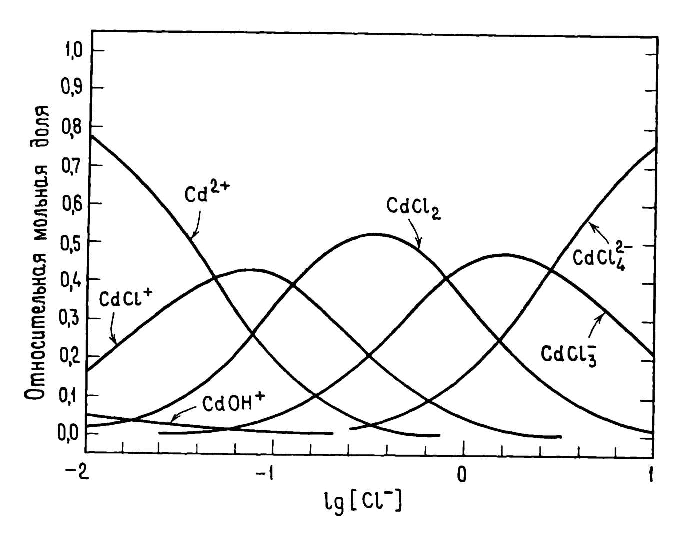


Рис. 3.1. Распределение гидроксильных и хлоридных комплексов Cd^{2+} при pH 8,5 и различных концентрациях хлоридов [39].

таллов очень мобильные и устойчивы даже в присутствии нитрилотриуксусной кислоты (НТК), которая образуется при биодеградации. Таким образом, хлориды, вероятно, играют более важную роль в распределении тяжелых металлов, чем это следует из имеющихся данных.

Взаимодействие с органическими лигандами. Кадмий образует умеренно устойчивые комплексы с разнообразными органическими соединениями. Являясь мягкой кислотой в координационных реакциях, он предпочтительно реагирует с мягкими донорными атомами: серой, селеном и азотом. Кадмий активно взаимодействует с SH-группами, например в цистеине. Органические вещества, присутствующие в природных водах, включая аминокислоты, аминосахара, полисахариды, гидроксо- и карбоксильные кислоты алифатической и ароматической природы, также содержат соответствующие донорные атомы для образования соединений с кадмием.

Взаимодействие кадмия с гуминовыми веществами, выде-

ленными из морской, речной и озерной воды, было изучено Мантурой и др. [61]. В целом устойчивость гуматных комплексов различных металлов подчиняется ряду устойчивости хелатов Ирвинга — Вильямса:

$$Mg < Ca < Cd \sim Mn < Co < Zn \sim Ni < Cu < Hg.$$

В типичной озерной воде гуматные комплексы кадмия составляют всего 2,7% общей концентрации Cd. В типичной воде эстуария их количество снижается до <1%. Установлено, что сила взаимодействия гуминовых веществ с металлами меняется в зависимости от источника, из которого они выделены. Поэтому для изучения форм нахождения кадмия в некоторой данной воде требуются сведения о гуминовых веществах из этой же воды.

Некоторые синтетические хелаты, применяемые в промышленности, слабо или вообще не разрушаются в природной среде. Как известно, фосфаты вызывают рост водорослей и, следовательно, способны ускорять эвтрофикацию озер. Поэтому в некоторых странах полифосфаты, входящие в состав коммерческих моющих средств, полностью или частично заменены поверхностно-активным веществом — нитрилотриуксусной кислотой (НТК). В результате того, что во внутренних водоемах, эстуариях и прибрежных водах присутствуют заметные количества НТК, в значительных количествах могут образовываться и относительно устойчивые хелаты Cd-НТК. Однако установлено [22], что для разрушения бактериями хелатов Cd-НТК достаточно всего 60 дней. Поэтому использование НТК не создает трудностей в охране окружающей среды во многих странах. Однако биодеградация НТК в очистных сооружениях и, вероятно, в природных водах ослабляется при низких температурах и повышенных концентрациях НТК. Предполагалось также, что образование устойчивых смешанных комплексов с фосфатами и синтетическими веществами может препятствовать очистке от фосфатов, вследствие чего ее эффективность будет зависеть от происхождения и состава сточных вод.

Формы нахождения в природных водах. Пресные подземные воды в целом содержат больше свободных ионов Cd^{2+} (до 90%), чем канализационные стоки (67—71%), тогда как доля комплексов с гуминовыми кислотами не превышает 37—39% общего содержания кадмия [37]. Однако Рамамурти и Кушнер [75, 76] показали, что вода, загрязненная канализационными стоками, содержала прочно связанный кадмий, а в воде канала, загрязненного солями при борьбе с обледенением дорог, связывалось только около 50% добавочного кадмия. Связывающие вещества в указанных водах имели различный молекулярный вес (<1400 и 1400—16 000 соответственно).

При исследовании форм нахождения кадмия в пресных водах и эстуарии реки Ярра в Австралии выявлена следующая аналитическая структура [43]. Общее содержание кадмия в воде изменялось от 0,29 до 0,55 мкг/л при средней величине 0,42 мкг/л. Растворимый (т. е. прошедший через фильтр) кадмий составлял 0,21 — 0,47 мкг/л (среднее 0,33 мкг/л). Примерно 75% растворенного кадмия приходилось на долю фракции, способной к ионному обмену (рис. 3.2). Эти результаты согласуются с теоретическими расчетами форм нахождения кадмия с использованием констант устойчивости известных комплексов (с CO_3^{2-}, HCO_3^-, OH^- и Cl^-). Более 80% приходится на свободный ион Cd^{2+}, и небольшая доля — на $CdCl^+$ (рис. 3.3). Органические лиганды способны активно участвовать в комплексообразовании с кадмием при концентрациях свыше 10^{-6} моль. Было показано также, что распределение форм нахождения кадмия в пресных водах и эстуарии сильно различается. В пресной воде реки доля форм, не способных к диализу (т. е. с молекулярным весом $\geqslant 1000$), гораздо выше. Средние концентрации суммарного и растворенного кадмия в эстуарии на 50% ниже, чем на участке реки с пресной водой. Это объясняется возрастанием коагуляции и осаждением связанной фракции. Концентрации ионообменных и диализуемых форм кадмия не изменяются при переходе от одного типа воды к другому. При низких скоростях течения около 30% растворенного кадмия (т. е. присутст-

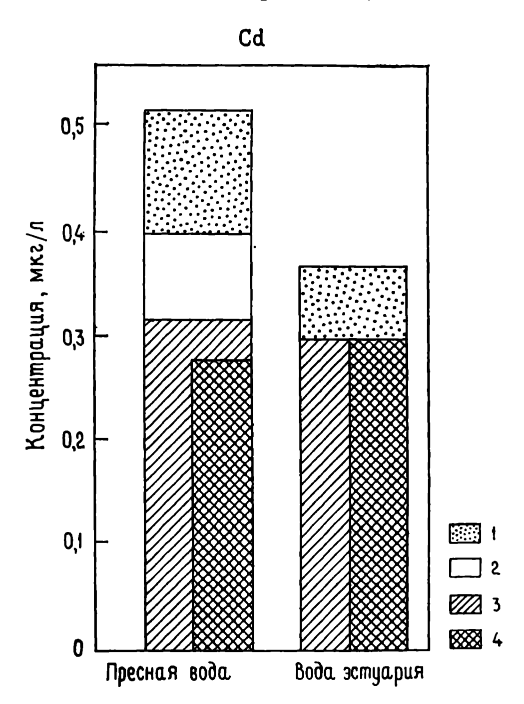


Рис. 3.2. Средние концентрации различных форм нахождения кадмия в пресной воде и в водах эстуария реки Ярра в Австралии [43] (с разрешения Academic Press, Inc., London, Ltd.). *1* — взвешенный кадмий (>0,4 мкм); *2* — связанный кадмий (органические и неорганические коллоиды); *3* — ионообменный кадмий (Cd^{2+} и органические комплексы); *4* — способный к диализу кадмий (формы с молекулярным весом <1000).

вующего в виде частиц размером ≤0,4 мкм) осаждается в верхней части эстуария.

Установлено преобладание Cd^{2+} в загрязненных озерах, за исключением одной точки наблюдения, где органические формы Cd достигали 53% общего содержания (табл. 3.3) [88]. Относительно высокая доля органических комплексов связана с продукцией автохтонного органического вещества макрофита-

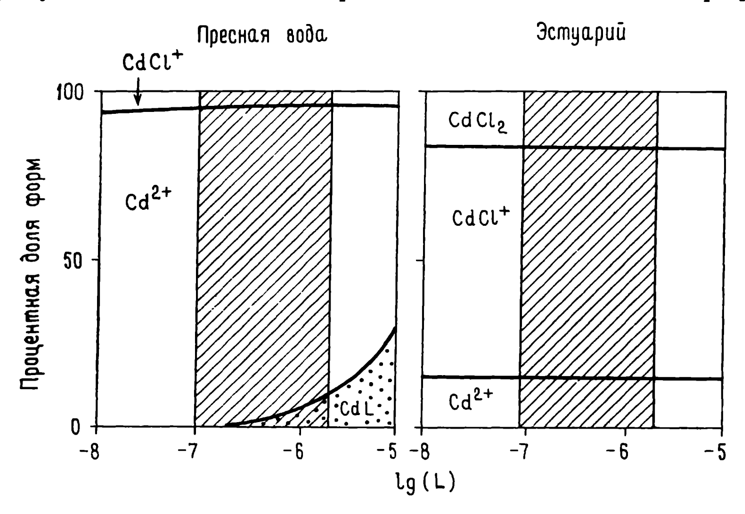


Рис. 3.3. Расчетное равновесное распределение форм ионообменного кадмия в пресной воде и водах эстуария реки Ярра в зависимости от концентрации органических лигандов (L) [43] (с разрешения Academic Press, Inc., London, Ltd.). Заштрихована область природных содержаний.

ми и фитопланктоном. Авторы этой работы пришли к заключению, что присутствие высоких концентраций лиганд, способных связывать кадмий, само по себе недостаточно для понижения концентрации свободного Cd в природной системе до уровня, безопасного для живых организмов.

Поведение в донных отложениях. *Сорбция.* Адсорбция кадмия донными осадками растет с повышением pH, и при достижении pH изопотенциальной точки (≥7 для Cd) свободный ион сорбируется практически нацело. В присутствии сорбентов величины pH для осаждения кадмия резко снижаются. Добавление лиганд, дающих катионные комплексы (например, глицина, α,α-дипиридила), подавляет осаждение гидроокиси кадмия, однако сорбция все же растет с увеличением pH. Это дает основание полагать, что образование моногидроксида Cd не является необходимым условием сорбции на глинах. Образование анионного комплекса (например, с ЭДТА) приводит к

Таблица 3.3. Формы нахождения кадмия в загрязненных озерах США [88]

Место отбора проб	Процент суммы растворенных форм						
	Cd^{2+}	$CdSO_4$	$CdCO_3$	$CdOH^+$	$CdCl^+$	Cd-органическая	Процент учтенных форм
Озеро Палестайн, шт. Индиана	27,6—61,5	5,9—17,6	8,1—17,1	2,0—11,3	1,0—2,2	1,8—53,0	95,9—100,6
Река Гранд-Кальюмет	70,0	7,0	4,9	6,8	2,1	4,5	95,3
Озеро Литл-Сентер-Лейк	49,5	15,4	8,6	7,7	9,7	15,2	106,1
Озеро Мичиган, у Индиан-Дьюнс	81,3	9,0	2,1	2,8	1,6	3,2	100,0
Озеро Мичиган, у Мичиган-Сити	86,0	8,8	3,2	4,2	1,5	3,8	107,5

отсутствию сорбции кадмия в широком диапазоне pH. Это наблюдение согласуется с представлениями о сорбции кадмия отрицательно заряженной поверхностью глинистых частиц.

В разнообразных почвах и осадках наблюдается корреляция сорбции Cd с содержанием органического вещества. Бауэр и др. [10] обнаружили высокие концентрации (максимально 908 мг/кг) в поверхностных осадках близ места сброса стоков фабрики по выпуску Ni-Cd-аккумуляторов. При удалении от источника в западную часть бухты (примерно на 1 км) содержания кадмия снижались вчетверо. В более глубоких частях разреза осадков (~20 см) содержания падали до фоновых (2 мг/кг). Близкие содержания кадмия обнаружены в пробах осадков доиндустриального периода из озер штата Висконсин [48] и глинистых сланцев Великих равнин [97], где они составляли 1,7 и 2 мг/кг соответственно. Бауэр и др. [10] пришли к выводу, что в пресноводную мелкую бухту кадмий приносился со взвешенным веществом приливными течениями. На участке сброса умеренно щелочных стоков кадмий менее подвижен, чем никель, вероятно, из-за образования труднорастворимой фазы $CdCO_3$. Балансовый расчет показал, что в осадках бухты содержится 20—50 т кадмия.

Значительная часть кадмия во взвеси из двух канадских рек [94] представлена сорбированной (26 и 28%) и карбонатной (49 и 31%) формами. Меньшие доли связаны с нерастворимой формой (12 и 27%) и железомарганцевыми оксидами (12 и 13%). Связь с органическим веществом не была обнаружена. Гардинер [37] пришел к выводу, что процессы сорбции — десорбции кадмия в донных отложениях протекают быстро и ответственны за сорбцию гуминовые кислоты. Для взаимодействия речной ил — Cd им приведены факторы концентрирования от 5000 до 50 000, тогда как исследования Тессье [94] показали отсутствие взаимодействия с органическим веществом. Большие количества кадмия, присутствующие в сорбированной и карбонатной формах, дают основания думать, что значительная доля взвешенного кадмия способна переходить в раствор при возрастании солености или падении pH.

Рамамурти и Раст [77] исследовали сорбцию — десорбцию кадмия в песках, алевритах и в осадках, обогащенных органикой. Сорбция всеми образцами осадков описывается линейной формой уравнения Лэнгмюра:

$$\frac{C}{x/m} = \frac{1}{kb} + \frac{C}{b},$$

где C — равновесная концентрация сорбата (иона Cd^{2+}), x/m — количество Cd^{2+} в единице массы сорбента, k — постоянная энергии связи, b — предельная сорбция. Между пара-

Таблица 3.4. Сорбция кадмия осадками реки Оттава [77]

№ п/п	Свойства осадка		Стандартное отклонение	Параметры сорбции		Коэффициент корреляции
	содержание органического вещества, %	средний размер частиц, ∅		b	k	
1	0,6	1,18	0,58	1,90	2,50	0,99
2	3,2	7,09	1,18	19,49	2,42	0,95
3	5,2	3,00	0,98	3,29	0,26	0,99
4	35,7	2,63	0,69	3,48	2,46	0,99
5	2,4	1,89	0,35	1,18	1,38	0,99
6	1,3	6,55	1,18	9,37	8,08	0,88
7	9,9	2,44	0,93	4,17	0,23	0,93

Примечания. ∅ — в единицах —ln (мм); b — предельная сорбция; k — константа энергии связи.

метрами сорбции и содержанием органического вещества и размером частиц наблюдается хорошая корреляция (табл. 3.4, 3.5).

Кадмий, сорбированный взвешенным веществом (при уровне содержаний взвеси 10—100 мг/л), может легко десорбироваться, когда несущая его вода перемешивается с чистой водой озера (с содержанием взвеси <1 мг/л) или в эстуарии с возрастающей соленостью. По балансовым оценкам, для южной части озера Мичиган [66] 1) время пребывания Cd в воде составило 8,5 лет; 2) скорость поступления Cd оказалась в 2,5 раза выше суммарной скорости осаждения и выноса; 3) уровень содержания Cd в изученном районе должен за несколько десятилетий вырасти до опасного для зоопланктонных сообществ (табл. 3.6). По прогнозу [32] скорость возрастания поступления кадмия из разнообразных источников составляет 4,6% в год.

Таблица 3.5. Корреляция параметров сорбции с содержанием органического вещества и размером частиц осадка [77]

Фактор	Предельная сорбция (b)	Константа энергии связи (k)
Органическое вещество (%)	0,996	0,810
Средний размер частиц (∅)	0,780	0,820

Таблица 3.6. Баланс кадмия в южном бассейне Мичиган [66]

Источники (т/год)		Стоки (т/год)	
Дождь	4,3(40,1%)	Вынос водой	0,28(6,9%)
Осаждение пыли	2,2(20,8%)	Осаждение	3,8 (93,1%)
Эрозия	1,0(9,4%)		4,08
Притоки			
Растворенный Cd	1,3(12,3%)		
Взвешенный Cd	1,8(17,0%)		
	10,6		

Десорбция. Переход сорбированного кадмия в раствор зависит от коэффициента распределения, который определяется свойствами осадка и воды. Была изучена десорбция кадмия с речных осадков в присутствии синтетического хелатообразующего вещества (НТК), других тяжелых металлов, Hg, Pb и Cu, и при увеличенной солености [77]. Было установлено, что:

1. Степени десорбции хлорид-ионом и НТК соотносятся как 1 : 2. Хлорид-ион десорбирует около 50% Cd из осадков, поэтому константа связи Cd — осадок должна быть $\leqslant 10^{1,8}$ (т. е. константы устойчивости хлоридного комплекса кадмия).

2. Распределение кадмия не сильно изменяется в присутствии ионов других тяжелых металлов при сопоставимых по порядку величин концентрациях.

3. Осадки могут рассматриваться по отношению к тяжелым металлам как ионообменники, подчиняющиеся закону действующих масс.

В отличие от ртути алкилирование и метилирование кадмия не обнаружены в природных средах — ни в воде и осадках, ни в живом веществе. Имеются сведения об образовании в лабораторных условиях метилкадмия в качестве промежуточного продукта [46].

Уровни содержания в водных системах

Вода, атмосферные осадки и донные отложения. Глобальное годовое поступление кадмия из природных источников составляет примерно $8{,}43 \cdot 10^5$ кг [70]. Это жизнедеятельность растений, ветровой разнос почв, вулканические аэрозоли и лесные пожары. Годовое поступление в атмосферу вследствие деятельности промышленности оценивается в $7{,}19 \cdot 10^6$ кг. Из этого количества 76% дает цветная металлургия, а остальное — случайные выбросы. Атмосферные осадки эффективно удаляют кадмий из атмосферы. Поэтому концентрация кадмия в дождевой воде может превышать 50 мкг/л (табл. 3.7).

Таблица 3.7. Содержание кадмия в атмосферных осадках (в нг/л)

Место отбора проб	Среднее (пределы колебаний)	Литературный источник
Аргонн (Иллинойс)	320(70—1100)	[66]
Северная Дакота	730	[96]
Миннесота	180	[96]
Сельская местность в Великобритании	500	[20]
Гёттинген (ФРГ)	580(100—1000)	[84]
Онтарио (Канада)	800(10—50 000)	[55]
Индиана	(630—1340)	[110]

Уровень содержания растворенного кадмия в пресных водах в целом колеблется от 10 до 500 нг/л (табл. 3.8). Однако в случаях крайнего загрязнения он может достигать 17 000 нг/л. В воде океана обнаружено заметное обогащение (до 125 нг/л) на средних глубинах (табл. 3.8). Предполагают, что водные

Таблица 3.8. Содержание растворенного кадмия (в нг/л) в пресной и морской воде

Место отбора проб	Среднее содержание	Источник загрязнения	Литературный источник
Пресные воды			
Реки и гавани, озеро Мичиган	400	Различная промышленность	[30]
Середина озера Мичиган	20—70	То же	[30, 66]
Озеро Мендота, Висконсин	170	»	[30]
Реки и гавани, озеро Онтарио	450	»	[30]
Середина озера Онтарио	160	»	[30]
Озеро Палестайн, Индиана	17 300	Завод гальванических покрытий	[88]
Ручьи, Калифорния	10—100	Отсутствует	[51]
Океанские воды			
Северная Атлантика (50—5000 м)	20—150	»	[26]
Тихий океан к югу от Новой Зеландии (3—5271 м)	1—12	»	[11]
Тихий океан к востоку от Японии (8—5446 м)	0,8—9,6	»	[11]
Тихий океан к северу от Гавайских островов (поверхность)	20	»	[53]
Индийский океан (поверхность)	70	»	[24]

организмы включают кадмий в свои ткани, и он переносится в глубокие слои воды при опускании на дно их остатков.

Содержания кадмия в пресноводных осадках весьма изменчивы: от ⩽0,1 мг на 1 кг сухого веса до ⩾3000 мг/кг (табл. 3.9). В окрестностях фабрик по выпуску Ni-Cd-аккумуляторов содержания могут доходить до 50 г/кг. Незагрязненные морские осадки могут содержать всего лишь 0,01 мг кадмия на 1 кг, в то время как в индустриальных областях уровень может превосходить 50 мг/кг (табл. 3.9).

Таблица 3.9. Содержание кадмия (в мг/кг сухого веса) в пресноводных и морских осадках

Место отбора проб	Среднее (пределы колебаний)	Источник загрязнения	Литературный источник
Пресноводные осадки			
Великие озера	2,7 (—)	Различная промышленность	[49, 50]
Озеро Палестайн, Индиана (США)	(3—2640)	Гальванические покрытия	[102]
Озеро Садбери (Канада)	(0,5—19,4)	Дым промышленных предприятий	[87]
Озеро Тунис (Северная Африка)	(0,1—13,3)	Канализационные стоки	[40]
Река Лос-Анджелес (США)	860	Различная промышленность	[23]
Фаундри-Ков, Нью-Йорк (США)	(3000—50 000)	Стоки завода Ni-Cd-аккумуляторов	[54]
Реки Токио (Япония)	Максимально 368	Промышленность, потребляющая Cd	[5]
Река Конуэй (Великобритания)	(3—95)	Pb-Zn-рудник	[95]
Морские осадки			
Побережье Израиля	(0,3—2,2)	Мелкая местная промышленность	[83]
Эстуарии (Великобритания)	(0,2—25)	Различная промышленность	[91, 57]
Токийский залив (Япония)	(3,1—40,4)	То же	[47]
Балтийское море	(<0,01—8,1)	»	[71]
Каньон Санта-Моника (США)	(0,2—6,5)	»	[86]

Водные растения. Общие содержания в пресноводных растениях могут меняться от 0,15 до 342 мг Cd на 1 кг сухого веса (табл. 3.10). В целом существует хорошая корреляция между общими концентрациями в воде и тканях растений, что видно, например, из данных о европейской популяции *Lemanea fluviatilis* (рис. 3.4). Аналогично содержания в бентосных видах положительно коррелируют с концентрациями в осадках.

Таблица 3.10. Общее содержание кадмия (в мг/кг сухого веса) в некоторых морских и пресноводных растениях

Вид	Среднее (пределы колебаний)	Место отбора проб	Источник загрязнения	Литературный источник
Макроскопические сосудистые				
Fucus vesiculosus	4,9(1,9—13)	Балтийское море, фьорды (Скандинавия)	Различная промышленность, металлургический завод	[74, 63]
Ascophyllum nodosum	8,3(0,7—16)	Хардангер-фьорд (Норвегия)	Металлургический завод	[63, 45]
Phaeophyceae (3 вида)	0,31(0,15—0,43)	Солент (Великобритания)	Отсутствует	[57]
Rhodophyta, Chlorophyta	1,35(0,9—2,1)	Средиземное море (Израиль)	Различная промышленность	[83]
Сосудистые растения (2 вида)	3,1(0,65—6,08)	Река Неписигит (Канада)	Рудники	[78]
Сосудистые растения (5 видов)	5,9(0,6—14)	Озеро Томпсон (Канада)	Завод цветных металлов	[33]
Nitella flexilis	14(6—21)	Водохранилище Дервент (Великобритания)	Флюоритовый рудник	[41]
Potamogeton crispus	16,5(0,29—89,6)	Озеро Палестайн (США)	Завод гальванических покрытий	[62]
Lemanea fluviatilis	22,7(2—342)	35 рек (Европа)	Рудники, различная промышленность	[42]
Cladophora glomerata	0,62(0,29—0,94)	Река Лейне (ФРГ)	Различная промышленность	[1]
Микроскопические				
Бентосные водоросли	3,5(1,7—9,5)	Река Неккар (ФРГ)	То же	[7]
Oscillatoria sp.	1,9(—)	Река Саванна (США)	Угольная зола	[38]
Бентосные диатомеи	(10,3—16,8)	Река Рейн (ФРГ)	Различная промышленность	[99]
Смешанный фитопланктон	0,6(0,2—1,1)	Озеро Балдегг (Швейцария)	Эксперимент	[35]
Бентосные водоросли	0,6(—)	Озеро Балдегг (Швейцария)	»	[35]

Установлено [62], что популяция *Potamogeton crispus*, обитающая в озере, загрязненном промышленными стоками, поглотила 1,5 кг чистого кадмия и что освобождение кадмия при отмирании растений могло бы поднять содержание его в воде на 1 мкг/л. Однако, когда прибрежные и эстуарные виды организмов попытались использовать для мониторинга кадмия, устойчивой связи между содержаниями в морской воде и тканях растений не выявилось. Из четырех видов, исследованных

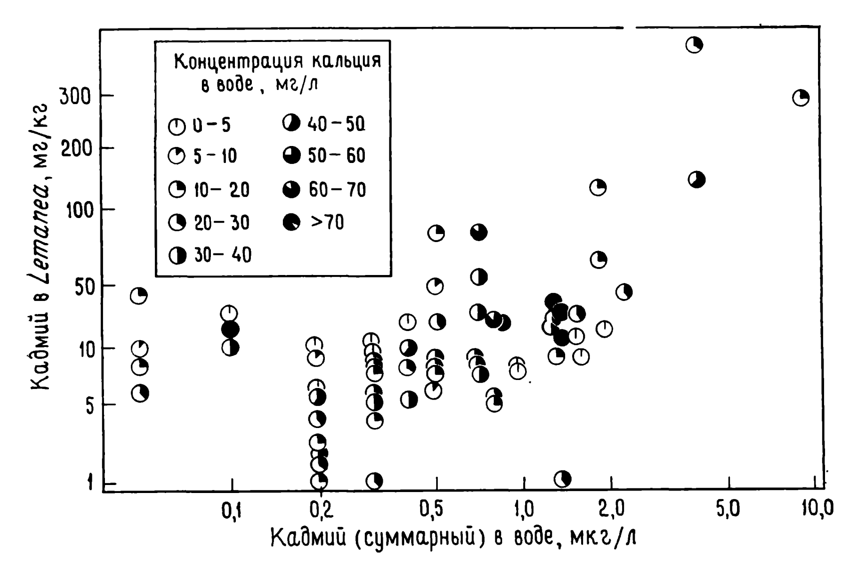


Рис. 3.4. Корреляция между средними концентрациями кадмия в *Lemanea fluviatilis* и в воде в различных европейских реках [42].

в Сёрфьорде (Норвегия) [63], в двух максимальные содержания найдены на участках умеренного загрязнения. Кроме того, факторы концентрирования в зоне максимального загрязнения были обычно минимальными (3500—13 000), что, вероятно, отражает ингибирование поглощения кадмия другими тяжелыми металлами.

Микроскопические виды могут аккумулировать значительные количества кадмия (табл. 3.10). Максимальные величины в них существенно ниже, чем в сосудистых макроскопических видах, но это обстоятельство может быть связано с недостаточным количеством данных. Например, по данным Гатри и Черри [38], средние содержания в сосудистых макроскопических, в микроскопических и макроскопических несосудистых видах из реки Саванны (США) составляют 0,4, 1,9 и 1,4 мг/кг

сухого веса соответственно. Содержания в фитопланктоне из озера Балдегг (Швейцария) испытывают сезонные колебания, достигая максимума и минимума поздней осенью и весной соответственно [35]. Однако факторы концентрирования (<1 — $7 \cdot 10^5$) не обнаруживают сезонных изменений.

Низкие температуры ослабляют поглощение кадмия, что отражает уменьшение эффективности его связывания и понижение метаболизма тканей [44]. Кроме того, поскольку различия в температуре воды влияют на скорость роста, в быстро растущих водорослях его может содержаться относительно меньше, особенно весной и ранним летом. Сорбция кадмия быстро растущими молодыми культурами водорослей в целом слабее, чем старыми культурами, переставшими расти [74]. У некоторых видов поглощение идет значительно быстрее в жесткой воде, нежели в мягкой, и зависит от уровня концентрации кадмия.

Присутствие марганца и железа в воде ингибирует поглощение кадмия. Цинк и кобальт не влияют на него. Присутствие других металлов, вероятно, также приводит к конкуренции с кадмием при поглощении их организмами, однако для подтверждения этого вывода мало данных. Было показано [13], что уровень содержания кадмия в морском фитопланктоне значимо коррелирует с концентрацией фосфатов и азота в воде. Поэтому микропланктон и его органические остатки, вероятно, ответственны за распределение и круговорот кадмия в океане. Эти соотношения могут быть неприменимы к пресным водам из-за интенсивного антропогенного поступления металлов и органических веществ.

Беспозвоночные. Кадмий поступает в организм беспозвоночных с пищей и с водой, однако факторы концентрирования (ФК) в них ниже, чем в природных органометаллических соединениях. Соответственно содержания кадмия в беспозвоночных часто ниже, чем в водорослях. ФК в зоопланктоне и фитопланктоне в эксперименте по внесению загрязнений на озере Балдегг составили $0{,}1$—$0{,}5 \cdot 10^5$ и 1—$7 \cdot 10^5$ соответственно [35]. Сходные результаты получены для нескольких видов моллюсков и ракообразных из эстуария реки Северн (Великобритания) [16, 14], у которых ФК оказались равны 0,9—3,5 · величины для прикрепленных водорослей. Несмотря на относительно низкие ФК для беспозвоночных, обитающих в сильно загрязненных кадмием водах, установлены высокие уровни его концентраций. В эстуарии реки Северн литоральные гастроподы содержали от 9 до 550 мг Cd на 1 кг сухого веса в зависимости от вида и места обитания [16]. В Бристольском заливе (Великобритания) содержания кадмия в моллюске *Nucella lapillus* колеблются от 500 до 1120 мг/кг [92].

Пресноводные беспозвоночные обычно содержат меньше кадмия, чем морские виды. Средние концентрации в Trichoptera, Ephemeroptera, Diptera, в ракообразных, моллюсках и Hirudinea из водотоков индустриальной зоны составляют соответственно 1,5; 5,9; 2,3; 2,2; 2,1 и 3,8 мг/кг сухого веса [4]. Амфиподы в реках Верра и Везер (ФРГ) содержат 0,2—1,1 мг кадмия на 1 кг [112]. На сильно загрязненном участке реки Саванна (США) в речных раках (*Procambarus* sp.) и хищных насекомых содержится 16,0 и 1,2 мг Cd на 1 кг соответственно [38]. Различие между морскими и пресноводными животными, вероятно, вызвано разными формами нахождения кадмия в пресной и морской воде. В кислородных условиях суспензии осадков выделяют в раствор гораздо бóльшие количества кадмия при повышенной солености. Де Гроот и Аллерсма [25] показали, что более 90% кадмия, связанного с взвесью в воде Рейна (ФРГ), переходит в раствор при впадении его в Северное море. Это явление отражает образование хлоридных и органических комплексов кадмия. Как подчеркивается в гл. 11, при проведении мероприятий по управлению сбросом кадмиевых стоков в пресные воды необходимо учитывать изменение химических форм миграции, которые могут произойти в устьях рек.

Максимальные концентрации наблюдаются почти у всех видов во внутренних органах и специфических клетках, что вызвано присутствием в них кадмийсодержащих металлотионеинов[1]. Перенос Cd в различные ткани происходит главным образом с гемолимфой. У разных видов концентрации Cd в специализированных органах могут возрастать или падать при изменении температуры и в зависимости от репродуктивной активности.

Поглощение кадмия может происходить с водой, пищей или обоими путями одновременно. Для бентосных организмов имеет значение и поступление из осадков. Поглощение в целом за-

---

[1] В ответ на присутствие в окружающей среде повышенных концентраций тяжелых металлов в организме гидробионтов синтезируется специфический белок — металлотионеин, связывающий избыточное количество тяжелых металлов в организме и выводящий их из метаболизма. Это обусловливает толерантность гидробионтов к загрязнению среды и накопление металлов в тканях до высоких концентраций без нарушения механизмов гомеостаза. На этих свойствах металлотионеина основана одна из современных теорий детоксикации, заключающаяся в том, что металлы не проявляют токсического эффекта, если они не присутствуют в количествах, превышающих способности металлотионеина связывать их. Если же содержания металлов превышают связывающие способности металлотионеина, то они переносятся в металлоферменты и проявляют токсическое свойство. Критическим же фактором выживания организмов являются не уровни содержания металлов, а то, где они находятся — в металлотионеине или в металлоферментах. — *Прим. ред.*

висит от длительности и интенсивности воздействия и присутствия в растворе хелатообразователей. Присутствие цинка может вести к возрастанию концентрации кадмия во внутренних органах и к угнетению мышечной ткани. При высокой солености воды низкие температуры не влияют на поглощение Cd моллюском *Mytilus edulis*, но при низкой солености понижение температуры уменьшает его поглощение [73]. Райт [107] предполагает, что присутствие кальция уменьшает поступление Cd в амфиподу *Gammarus pulex,* вероятно, в результате ингибирования (а не конкуренции).

Почти у всех видов очищение организма от кадмия протекает очень медленно. В эксперименте с зараженными креветками *Pandalus montagui* концентрация его не снижалась существенно в течение 75 дней [79]. У устриц *Crassostrea virginica*, напротив, содержание кадмия упало на 71% за 44 дня [65], что связано с необычно большой долей несвязанного металла в тканях устриц (~50%) по сравнению с <10% у большинства других видов.

Рыбы. Кадмий первоначально накапливается в тканях главных внутренних органов, а не в мышцах. В опытах с зараженными окунями наблюдалось следующее распределение кадмия: мышцы — 1,2%, печень — 43,4%, почки — 1,6%, кишечник — 6,9%, жабры — 11,3%, кости — 0,8%, кожа — 6,9% (остаток — 27,8%) [27]. Несмотря на то что кадмий не был обнаружен в мышечной ткани арктического гольца, пойманного в незагрязненном озере в Арктике, концентрация его в печени достигала 2,3 мг/кг сухого веса [9]. В этой работе было также показано, что содержания Cd в мышцах и печени короткорогого подкаменщика из приполярного эстуария составляют в среднем 1,4 и 4,1 мг/кг сухого веса.

Поскольку уровень содержания кадмия в употребляемых в пищу мышечных тканях рыб обычно низкий, его накопление не угрожает большей части ресурсов пресноводных рыб. Не более 4% экземпляров рыб, пойманных в континентальных водах США, содержали Cd больше 0,5 мг/кг, и этот уровень понизился с 1971 по 1973 г. [101]. В различных индустриальных районах мира существуют «горячие точки» в отношении кадмия. Примерами этому служат эстуарий реки Северн (Великобритания) — обитающие в нем мерланы содержат кадмия в мышечной ткани до 2,5 мг/кг [6] — и воды северо-восточного побережья Великобритании — в выловленных здесь треске и камбале среднее содержание кадмия составляет 1,3 и 1,4 мг/кг соответственно [106]. Как указывалось в предыдущем разделе, эти относительно высокие величины — следствие высокого содержания и повышенной доступности кадмия в соленой воде.

В целом, уровень кадмия в мышцах рыб не может быть

непосредственно сопоставлен с концентрацией в воде. Кроме того, для большого числа видов костистых рыб часто отсутствует корреляция между характером питания и уровнем Cd в тканях. Хотя концентрация в теле рыб может возрастать с их размером и возрастом, установлены многочисленные исключения из этого правила. По данным для 9 видов пресноводных рыб [103], жесткость воды не влияет на скорость поглощения кадмия, в то время как присутствие хелатообразователя ЭДТА заметно снижает захват Cd организмом карпа [67]. В лабора-

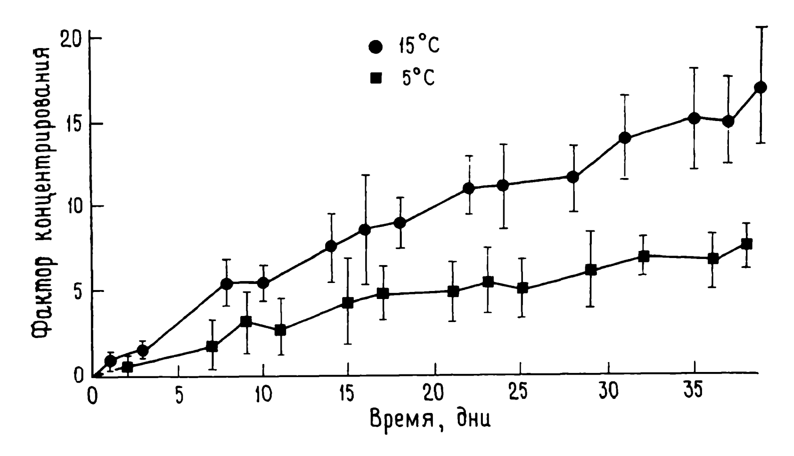


Рис. 3.5. Аккумуляция кадмия в теле фингерлинга желтого окуня при различных температурах [27].

торном эксперименте поглощение кадмия окунем прямо зависит от температуры (рис. 3.5), что, вероятно, характерно и для других видов. В противоположность этому содержания кадмия в мерланах из эстуария реки Северн статистически не зависят от времени года, а у пятиусого морского налима возрастают зимой [6]. Из-за высокой изменчивости и непостоянства природы поглощения кадмия при проектировании программ биомониторинга по рыбам для оценки уровня загрязнения окружающей среды необходима большая осторожность.

Токсичность

Водные растения. Кадмий обычно менее ядовит для растений, чем метилртуть и медь, и сопоставим по токсичности со свинцом, никелем и хромом (+3). В зависимости от формы нахождения и условий опыта приостановка роста и фотосинтеза происходит обычно при содержаниях кадмия 0,02—1,0 мг/л. Однако хронические эффекты наблюдались и при низких кон-

центрациях — порядка 1 мкг/л. Токсичность кадмия может быть объяснена способностью его замещать цинк, связанный с протеинами; соответственно добавление цинка в среду заметно понижает повреждение клеток. Селен может усиливать воздействие кадмия. В то же время кадмий может ингибировать токсичность меди. По данным Моше и др. [64], при культивировании хлореллы синергические эффекты не наблюдались при добавлении в среду Cd, Cu, Cr и Ni. Низкие концентрации свинца (<1,0 мг/л) увеличивают токсичность кадмия (0,1 мг/л) по отношению к фитопланктону, когда же концентрация свинца значительно выше, чем кадмия, между ними существует антагонистический эффект. Предварительная обработка водорослей металлами (Ni, Hg) понижает токсичность кадмия, что может отражать конкуренцию между металлами за активные центры клеточных структур.

По отношению к ряске (*Lemna*) токсичность кадмия не зависит от температуры в интервале 20—30 °С [68]. Для многих других видов токсичность, по-видимому, снижается с падением температуры, однако для доказательства этого не хватает данных. Рост pH обычно увеличивает смертность у большого числа видов.

У трех видов зеленых водорослей под действием $CdCl_2$ внутри митохондрий образовались гранулы, содержащие кадмий [89]. При этом наблюдались набухание, вакуолизация и дегенеративные формы митохондрий, указывающие на значительную цитотоксичность кадмия. В противоположность этому Ли [59] предположил, что водорослевые мембраны у *Thalassiorsira* — основное место действия кадмия. Хотя воздействие тяжелых металлов на водоросли часто приводит к потере клетками калия, Овернелл [72] не смог получить доказательств его потери у двух видов морских водорослей, несмотря на то что было достигнуто ингибирование фотосинтеза. Кадмий в количестве 0,01—0,1 мг/л понижает также концентрацию АТФ и хлорофилла у многих видов и уменьшает продукцию кислорода.

Беспозвоночные. LC_{50} для пресноводных беспозвоночных изменяется от 0,003 до <0,5 мг/л (табл. 3.11). Хотя максимальная токсичность часто связана со слабо забуференными водами с низким pH, для некоторых обычных видов высокие LC_{50} были установлены в водах с жесткостью <50 мг/л (табл. 3.11). Было показано [109], что кальций понижает токсичность кадмия по отношению к амфиподе *Gammarus pulex;* соответственно после линьки животные были более чувствительны к кадмию, чем между линьками. Сходным образом LC_{50} (48 ч) для олигохеты *Tubifex tubifex* возрастает примерно в 240 раз с ростом pH и общей жесткости воды (табл. 3.11). Чувстви-

Таблица 3.11. Острая токсичность кадмия для некоторых пресноводных беспозвоночных

Вид	Токсичность*, мг/л	Температура, °С	pH	Общая жесткость воды, мг/л	Растворенный кислород, мг/л	Литературный источник
Philodina acuticornis (коловратка)	0,2—0,5	20	7,4—7,9	25	н. у.	]15]
Nais sp. (олигохета)	1,7	17	7,6	50	6,2	[80]
Tubifex tubifex (олигохета)	0,003 (LC_{50} 48 ч)	20	6,3	0,1	н. у.	[12]
	0,031 (LC_{50} 48 ч)	20	6,85	34,2	н. у.	[12]
	0,045 (LC_{50} 48 ч)	20	7,2	34,2	н. у.	[12]
	0,72 (LC_{50} 48 ч)	20	7,3	261	н. у.	[12]
Physa integra (гастропода)	0,010 (LC_{50} 28 дней)	15	7,1—7,7	44—48	10—11	[90]
Physa gyrina (гастропода)	0,43	20—22	6,7	200	10—14	[104]
Amnicola sp. (гастропода)	8,4	17	7,6	50	6,2	[80]
Daphnia hyalina (кладоцера)	0,055 (LC_{50} 48 ч)	10	7,2	н. у.	н. у.	[8]
Cyclops sp. (копепода)	0,34	23	н. у.	20	н. у.	[31]
Cyclops abyssorum (копепода)	3,8 (LC_{50} 48 ч)	10	7,2	н. у.	н. у.	[8]
Eudiaptomus padanus (копепода)	0,55 (LC_{50} 48 ч)	10	7,2	н. у.	н. у.	[8]
Gammarus pulex (амфипода)	0,12	10	н. у.	н. у.	н. у.	[109]
Ephemerella sp. (веснянка)	<0,003 (LC_{50} 28 дней)	15	7,1—7,7	44—48	10—11	[90]
Tanytarsus dissimilis (двукрылое насекомое)	0,004	22	7,5	46,8	8,7	[3]
Chironomus sp. (двукрылое насекомое)	1,2	17	7,6	50	6,2	[80]

* Токсичность выражена в LC_{50} (96 ч), кроме особо указанных случаев; н. у. — не указано.

Таблица 3.12. Острая токсичность кадмия для некоторых морских беспозвоночных

Вид	Токсичность*, мг/л	Температура, °С	pH	Соленость, ‰	Растворенный кислород, мг/л	Литературный источник
Nereis diversicolor (полихета)	100,0 (LC_{50}, 192 ч)	13	н. у.	17,5	н. у.	[14]
Nereis virens (полихета)	11,0	20	8,0	20	н. у.	[28]
Mya arenaria (песчаная ракушка)	0,85	22	7,95	30	н. у.	[29]
Crassostrea virginica (устрица)	3,8 (LC_{50} 48 ч)	26	7,0—8,5	25	н. у.	[17]
Моллюски (4 вида)	2,2—25,0	20	8,0	20	н. у.	[28]
Mysidopsis bahia	0,016	25—28	н. у.	15—25	н. у.	[69]
Marinogammarus obtusatus (амфипода)	3,5—13,3	10	н. у.	н. у.	н. у.	[108]
Ракообразные (4 вида)	0,32—4,1	20	8,0	20	н. у.	[28]
Paragrapus quadridentatus (краб)	1,17	17	н. у.	35	н. у.	[2]
Paragrapus gaimardii (краб)	22,4	5	8,0	8,6	>95% насыщ.	[93]
	101,9	5	8,0	34,6	То же	[93]
	15,7	19	8,0	8,6	»	[93]
	34,3	19	8,0	34,6	»	[93]
Asterias forbesi (морская звезда)	0,82	20	8,0	20	н. у.	[28]

* Токсичность выражена в LC_{50} (96 ч), кроме особо указанных случаев; н. у. — не указано.

тельность к интоксикации изменяется также в тесной связи с активностью метаболизма, следовательно, она должна проявлять сезонные вариации в зависимости от температуры и количества растворенного кислорода. Хотя уровень острой токсичности для разных видов различен, трудно определить, какие группы организмов наиболее чувствительны к кадмию. Это отчасти связано и с разными условиями тестов LC_{50}.

Токсичность кадмия по отношению к видам, обитающим в эстуариях, меняется в широких пределах (в 5000 раз, табл. 3.12). Ракообразные, вероятно, наиболее чувствительны, за ними следуют моллюски и полихеты (многощетинковые черви) (табл. 3.12). Как и для пресноводных беспозвоночных, кальций оказывает смягчающее действие на токсичность кадмия. Возрастание солености также уменьшает токсичность по отношению к многим эстуарным видам, низкие температуры увеличивают выживаемость большинства организмов. Циклические колебания температуры оказывают стимулирующий эффект на выживание личинок крабов по сравнению с постоянными температурами [82]. Это показывает, что токсичное действие кадмия в определенной степени контролируется метаболическими процессами.

Некоторые виды, по-видимому, способны адаптироваться и выживать в умеренно загрязненной среде. Это, вероятно, определяется связыванием кадмия в металлотионеинах, которые в этом случае выступают как обезвреживающая система. Воздействие кадмия на беспозвоночных может приводить к синтезу низкомолекулярных кадмийсодержащих протеинов. Некоторые виды беспозвоночных способны также обнаруживать присутствие очень низких количеств кадмия (0,001 мг/л) и избегать такой воды.

Рыбы. Пороги острой токсичности кадмия (LC_{50} 96 ч) меняются от 0,09 до 105 мг/л для пресноводных рыб и от 8 до 85 мг/л для видов, обитающих в эстуариях. В целом молодь более чувствительна к кадмию, чем половозрелые особи или икра. У чавычи и радужной форели свежевыведшиеся мальки были относительно устойчивы к интоксикации, тогда как стадии молоди были наиболее чувствительны к ней (табл. 3.13). Известно также, что репродуктивная деятельность увеличивает чувствительность некоторых видов. Эти факты показывают, что при решении вопроса о сбросе стоков и при изменении технологии их обработки необходимо учитывать особенности жизненного цикла местной фауны.

При определении токсичности кадмия в отношении половозрелых особей и мальков определенную роль играет жесткость воды. Например, порог LC_{50} (48 ч) для половозрелой радужной форели возрастает от 0,09 до 3,70 мг/л при повышении жест-

кости от 20 до 320 мг/л [18]. Было также показано, что форель, акклиматизировавшаяся в жесткой воде, сохраняет большую сопротивляемость к кадмиевой интоксикации по сравнению с контрольным экземпляром, обитавшим в мягкой воде. Кэрролл и др. [19] пришли к выводу, что именно совокупность свойств жестких вод обеспечивает защиту организмов от отравления кадмием. Ионы магния, сульфата, натрия и карбонатная система по отдельности не дают такой защиты (или она очень слабая). Высокая соленость обычно понижает токсичность по отношению к эстуарным видам. В опытах с фун-

Таблица 3.13. Острая токсичность кадмия (в мкг/л) по отношению к различным стадиям развития радужной форели и чавычи* [21]

Стадия	Радужная форель, LC_{50} (96 ч)	Чавыча, LC_{50} (96 ч)
Малек	>27	>26
Верхоплавка	1,3	1,8
Молодь (пестрятка)	1,0	3,5
Серебрянка	2,9	2,9

* pH — 7,1; общая жесткость воды — 23 мг/л; растворенный кислород — 10,2 мг/л.

дулюсом (*Fundulus heteroclitus*) LC_{50} (192 ч) была равна 15 мг/л при солености 5‰ и 28 мг/л при 35‰ [28].

Присутствие в водах хелатообразователей и цинка понижает токсичность кадмия для рыб, но добавка кадмия к смеси цинка и меди приводит к значительному возрастанию смертности. Хотя низкий уровень растворенного кислорода, вероятно, повышает токсичность по отношению к многим видам, сообщалось [100], что выживаемость фундулюса оставалась одной и той же независимо от изменения концентрации кислорода в интервале 3,5—9,4 мг/л.

Воздействие кадмия на рыб в целом понижает их способность к осмотической регуляции. Хотя по данным Кумады и др. [56] у радужной форели, подвергавшейся воздействию концентрации Cd 4 мкг/л в течение 10 нед, не наблюдалось негативных влияний на рост, выживаемость и структуру тканей, при хроническом воздействии происходит ослабление энзиматической активности печени и почек. У ручьевой форели геморрагический некроз может наблюдаться при содержании Cd 1 мкг/л [85]. Это в свою очередь задерживает скорость созревания и продукцию тестостерона и 11-кетотестостерона. У фундулюса под воздействием воды с содержанием Cd 28 мг/л на-

блюдались некроз и шелушение слизистого слоя дыхательного эпителия жаберных нитей и пластин [100]. Это ведет к уменьшению поглощения кислорода и возрастанию частоты дыхания у хронически пораженных рыб.

Человек. Имеется несколько зафиксированных случаев кадмиевого отравления людей в результате употребления зараженной рыбы или воды. Наиболее значительный пример интоксикации — болезнь итай-итай, которая была диагностирована у жителей префектуры Тояма (Япония) в 1940—1960-х годах. Необработанные стоки рудников здесь сбрасывались в мелкие реки [34]. Питьевые воды были сильно загрязнены. Они использовались также для заливки рисовых полей, которые в свою очередь сильно заражались. Симптомы болезни итай-итай выражались в размягчении костей, кальцификации и пиелонефрите почек. Это приводило к скелетным деформациям и дисфункциям почек. Вызванные кадмием поражения почек не наблюдались в каких-либо других районах страны [111].

Поскольку кадмий накапливается в органах и имеет длительный период полувыведения (10—30 лет), употребление небольших количеств зараженной рыбы в течение длительного периода времени может привести к тем или иным формам кадмиевой интоксикации. Вследствие этого регулирующие стандарты ограничивают употребление рыбы с содержанием Cd >0,5 мг/кг сухого веса. Это в свою очередь означает, что печень и другие органы большинства рыб не пригодны для употребления.

Тератогенное и эмбриотоксичное действие кадмия было исследовано на многих видах животных. Гейл и Лейтон [36] вводили единичную дозу сульфата кадмия (2 мг/кг) самкам хомяков на 8-й день беременности и обнаружили у эмбрионов следующие аномалии: резорбцию плода, экзенцефалию, расщепление губы, срощенные ребра, водянку головного мозга и отсутствие пальцев. Было сделано заключение, что кадмий может вызывать внутриклеточные нарушения в васкулярном эндотелии плода, ослабляя тем самым ток крови из матки в плаценту. Смерть плода поэтому может быть результатом аноксии или недостатка основных питательных веществ. Введение хлорида кадмия (перорально) вызывает отравление самок крыс и значительное уменьшение веса плода и плаценты, при этом возрастает частота проявления недоразвитых форм и других нарушений развития [60].

В ряде эпидемиологических исследований была показана связь между воздействием кадмия и случаями заболевания раком. Установлено [52], что число смертей от рака предстательной железы среди рабочих завода кадмиевых сплавов значительно выше ожидаемого уровня. Было также показано, что

наблюдаемое число случаев заболевания раком носоглотки у рабочих завода по выпуску Ni-Cd-аккумуляторов значительно выше ожидаемого. В работе Лемена [58] исследованы истории болезни 292 больных рабочих кадмиевого завода, которые работали на нем не менее двух лет. Наблюдаемое число злокачественных опухолей, вызвавших смерть, было равно 27 по сравнению со статистически ожидаемым уровнем 17,6. Большинство этих случаев были связаны с поражением дыхательной системы. Риск заболевания раком возрастал с длительностью работы на заводе.

Литература

1. *Abo-Rady, M. D. K.* 1980. Aquatic macrophytes as indicator for heavy metal pollution in the River Leine (West Germany). Archiv fuer Hydrobiologie 89: 387—404.
2. *Ahsanullah, M., and G. H. Arnott.* 1978. Acute toxicity of copper, cadmium, and zinc to larvae of the crab Paragrapsus quadridentatus (H. Milne Edwards), and implications for water quality criteria. Australian Journal of Marine and Freshwater Research 29: 1—8.
3. *Anderson, R. L., C. T. Walbridge, and J. T. Fiandt.* 1980. Survival and growth of Tanytarsus dissimils (Chironomidae) exposed to copper, cadmium, zinc, and lead. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 9: 329—335.
4. *Anderson, R. V.* 1977. Concentration of cadmium, copper, lead, and zinc in six species of freshwater clams. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 18: 492—496.
5. *Asami, T.* 1974. Environmental pollution by cadmium and zinc discharged from a Braun Tube factory. Ibaraki Daigaku Nogakubu Gakujutsu Hokoku (Japan) 22: 19—23.
6. *Badsha, K. S., and M. Sainsbury.* 1977. Uptake of zinc, lead, and cadmium by young whiting in the Severn estuary. Marine Pollution Bulletin 8: 164—166.
7. *Bartelt, R. D., and U. Förstner.* 1977. Schwermetalle im staugeregleten. Neckar. Untersuchungen an sedimenten, algen und wasserproben. Jahresber. Mitt. Oberrheinischen Geo. Ver. 59: 247—263.
8. *Baudouin, M. F., and P. Scoppa.* 1974. Acute toxicity of various metals to freshwater zooplankton. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 12: 745—751.
9. *Bohn, A., and B. W. Fallis.* 1978. Metal concentrations (As, Cd, Cu, Pb, and Zn) in shorthorn sculpins, Myoxocephalus scorpius (Linnaeus) and Arctic Char, Salvelinus alpinus (Linnaeus), from the vicinity of Strathcona Sound, Northwest Territories. Water Research 12: 659—663.
10. *Bower, P. M., H. J. Simpson, S. C. Williams, and Y. H. Li.* 1978. Heavy metals in the sediments of Foundry Cove, Cold Spring, New York. Environmental Science and Technology 12: 683—692.
11. *Boyle, E. A., F. Sclater, and J. M. Edmond.* 1976. On the marine geochemistry of cadmium. Nature 263: 42—44.
12. *Brković-Popović, I., and M. Popović.* 1977. Effects of heavy metals on survival and respiration rate of tubificid worms: Part 1 — Effects on survival. Environmental Pollution 13: 65—72.
13. *Bruland, K. W., G. A. Knauer, and J. H. Martin.* 1978. Cadmium in Northeast Pacific waters. Limnology and Oceanography 23: 618—625.
14. *Bryan, G. W.* 1976. Some aspects of heavy metal tolerance in aquatic organisms.

In: *A. P. M. Lockwood* (Ed.), Effects of pollutants on aquatic organisms. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 7—34.
15. *Buikema, A. L., J. Cairns, and G. W. Sullivan.* 1974. Evaluation of Philodina acuticornis (Rotifera) as a bioassay organism for heavy metals. Water Resources Bulletin 10: 648—661.
16. *Butterworth, J., P. Lester, and G. Nickless.* 1972. Distribution of heavy metals in the Severn estuary. Marine Pollution Bulletin 3: 72—74.
17. *Calabrese, A., R. S. Collier, D. A. Nelson, and J. R. Mac-Innes.* 1973. The toxicity of heavy metals to embryos of the American oyster Crassostrea virginica. Marine Biology 18: 162—166.
18. *Calamari, D., R. Marchetti, and G. Vailati.* 1980. Influence of water hardness on cadmium toxicity to Salmo gairdneri Rich. Water Research 14: 1421—1426.
19. *Carroll, J. J., S. J. Ellis, and W. S. Oliver.* 1979. Influences of hardness constituents on the acute toxicity of cadmium to brook trout (Salvelinus fontinalis). Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 22: 575—581.
20. *Cawse, P. A.* 1974—1977. A survey of atmospheric trace elements in the U. K. Results for 1972—73, 1974, 1975, 1976, AERE Publ, R-7669, R-8038, R-8393, R-8869. Her Majesty's Stationery Office, London.
21. *Chapman, G. A.* 1978. Toxicities of cadmium, copper, and zinc to four juvenile stages of chinook salmon and steelhead. Transactions American Fisheries Society 107: 841—847.
22. *Chau, Y. K., and Shiomi, M. T.* 1972. Complexing properties of Nitrilotriacetic acid in the lake environment. Water, Air, and Soil Pollution 1: 149—164.
23. *Chen, K. Y., C. S. Young, T. K. Jan, and N. Rohatgi.* 1974. Trace metals in wastewater effluents. Journal Water Pollution Control Federation 46: 2663—2675.
24. *Chester, R., and J. H. Stoner.* 1974. Distribution of zinc, nickel, mangansese, cadmium, copper, and iron in some surface waters from the world ocean. Marine Chemistry. 2: 17—32.
25. *De Groot, A. J. and E. Allersma.* 1975. Field observations on the transport of heavy metals in sediments. Progress in Water Technology 7: 85—95.
26. *Eaton, A.* 1976. Marine geochemistry of cadmium. Marine Chemistry 4: 141—154.
27. *Edgren, M., and M. Notter.* 1980. Cadmium uptake by fingerlings of perch (Perca fluviatilis) studied by Cd-115m at two different temperatures. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 24: 647—651.
28. *Eisler, R.* 1971. Cadmium poisoning in Fundulus heteroclitus (Pisces: Cyprinodontidae) and other marine organisms. Journal of the Fisheries Research Board of Canada 28: 1225—1234.
29. *Eisler, R.* 1977. Acute toxicities of selected heavy metals to the softshell clam Mya arenaria. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 17: 137—145.
30. *Elzerman, A. W., and D. E. Armstrong.* 1979. Enrichment of Zn, Cd, Pb, and Cu in the surface microlayer of Lakes Michigan, Ontario, and Mendota. Limnology and Oceanography 24: 133—144.
31. *Fennikoh K. B., H. J. Hirshfield, and T. J. Kneip.* 1978. Cadmium toxicity in planktonic organisms of a freshswater food web. Environmental Research 15: 357—367.
32. *Flinn, J. E., and R. A. Reiners.* 1977. U. S. Environmental Protection Agency Publication No. EPA-450/1-77-003.
33. *Franzin, W. G. and G. A. McFarlane.* 1980. An analysis of the aquatic macrophyte, Myriophyllum exalbescens, as an indicator of mental contamination of aquatic ecosystems near a base metal smelter. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 24: 597—605.
34. *Friberg, L., M. Piscator, G. F. Norberg, T. Kjellstrom, and P. Boston.* 1974.

Cadmium in the environment. Second Edition. CRC Press, Cleveland, Ohio. 248 pp.
35. *Gächter, R., and W. Geiger.* 1979. Melimex and experimental heavy metal pollution study: Behavior of heavy metals in an aquatic chain. Schweizerische Zeitschrift fuer Hydrologie 41: 277—290.
36. *Gale, T. F., and W. M. Layton.* 1980. The susceptibility of inbred strains of hamsters to cadmium-induced embryotoxicity. Teratology 21: 181—186.
37. *Gardiner, J.* 1974. The chemistry of cadmium in natural water. 1. A study of cadmium complex formation using the cadmium specific ion electrode. Water Research 8: 23—30.
38. *Guthrie, R. K., and D. S. Cherry.* 1979. Trophic level accumulation of heavy metals in a coal ash basin drainage system. Water Resources Bulletin 15: 244—248.
39. *Hahne, H. C. H., and W. Kroontje.* 1973. Significance of pH and chloride concentration on behavior of heavy metal pollutants: mercuary (II), cadmium (II), zinc (II), and lead (II). Journal of Environmental Quality 2: 444—450.
40. *Harbridge, W., O. H. Pilkey, P. Whaling, and P. Swetland.* 1976. Sedimentation in the lake of Tunis: a lagoon strongly influenced by man. Environmental Geology 1: 215—225.
41. *Harding, J. P. C., and B. A. Whitton.* 1978. Zinc, cadmium and lead in water, sediments and submerged plants of the Derwent Reservoir, northern England. Water Research 12: 307—316.
42. *Harding, J. P. C., and B. A. Whitton.* 1981. Accumulation of zinc, cadmium, and lead by field populations of Lemanea. Water Research 15: 301—319.
43. *Hart, B. T., and S. H. R. Davies.* 1981. Trace metal speciation in the freshwater and estuarine regions of the Yarra River, Victoria. Estuarine, Coastal and Shelf Science. 12: 353—374.
44. *Hart, B. A., P. E. Bertram, and B. D. Scaife,* 1979. Cadmium transport by Chlorella pyrenoidosa. Environmental Research 18: 327—335.
45. *Haug, A., S. Melsom, and S. Omang.* 1974. Estimation of heavy metal pollution in two Norwegian fjord areas by analysis of the brown alga Ascophyllum nodosum. Environmental Pollution 7: 179—192.
46. *Huey, C. W., F. E. Brinckman, W. P. Iverson, and S. O. Grim.* 1975. Bacterial volatilization of cadmium, In: *T. C. Hutchinson* (Ed.), Proceedings of 1st International Conference on Heavy Metals in the Environment, Abstracts, University of Toronto Institute for Environmental Studies, Toronto, Canada.
47. *Ishibashi, M., S. Ueda, and Y. Yamamoto.* 1970. The chemical composition and the cadmium, chromium and vanadium contents of shallow-water deposits in Tokyo Bay. Journal of the Oceanographical Society of Japan 26: 189—194.
48. *Iskandor, I. K. and D. R. Keeney.* 1974. Concentration of heavy metals in sediment cores from selected Wisconsin lakes. Environmental Science and Technology 8: 165—170.
49. *Kemp, A. L. W., and R. L. Thomas.* 1976. Impact of man's activities on the chemical composition in the sediments of Lakes Ontario, Erie and Huron. Water, Air, and Soil Pollution 5: 469—490.
50. *Kemp, A. L. W., and R. T. Thomas, C. I. Dell, and J. M. Jaquet.* 1976. Cultural impact on the geochemistry of sediments in Lake Erie. Journal of the Fisheries Research Board of Canada 33: 440—462.
51. *Kennedy, V. C., and M. J. Sebetich.* 1976. Trace elements in Northern California streams. In: Geological Survey Research 1976, Washington, D. C., pp. 208—209.
52. *Kjellstrom, T., L. Eriberg, and B. Rahnster.* 1979. Mortality and cancer morbidity among cadmium-exposed workers. Environmental Health Perspectives 28: 199—204.

53. *Knauer, G., and J. Martin.* 1973. Seasonal variations of cadmium, copper, manganese, lead and zinc in water and phytoplankton in Monteray Bay. California. Limnology and Oceanography 18: 597—604.
54. *Kneip, T. J., G. Re, and T. Hernandez.* 1974. Cadmium in an aquatic ecosystem; Distribution and effects. In: *D. D. Hemphill* (Ed.), Trace substances in environmental health, Volume 8, University of Missouri, Columbia, pp. 172—177.
55. *Kramer, J. R.* 1976. Fate of atmospheric sulfur dioxide and related substances as indicated by chemistry of precipitation. Unpublished Report. Department of Geology, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada.
56. *Kumada, H., S. Kimura, and M. Yokote.* 1980. Accumulation and biological effects of cadmium in rainbow trowt. Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries, 46: 97—103.
57. *Leatherland, T. M., and J. D. Burton.* 1974. The occurrence of some trace metals in coastal organisms with particular reference to the Solent region. Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom 54: 457—468.
58. *Lemen, R. A., J. S. Lee, J. K. Wagoner, and H. P. Blejer.* 1976. Cancer mortality among cadmium production workers. Annals of the New York Academy of Sciences 271: 273—279.
59. *Li, W. K. W.* 1978. Kinetic analysis of interactive effects of cadmium and nitrate on growth of Thalassiosira fluviatilis (Bacillariophyceae), Journal of Phycology 14: 454—460.
60. *Machemer, L., and D. Lorke.* 1981. Embryotoxic effect of cadmium on rats upon oral administration. Toxicology and Applied Pharmacology 58: 438—443.
61. *Mantoura, R. F. C., A. Dickson, and J. P. Riley.* 1978. The complexation of metals with humic materials in natural waters. Estuarine and Coastal Marine Science 6: 387—408.
62. *McIntosh, A. W., B. K. Shephard, R. A. Mayes, G. J. Atchison, and D. W. Nelson.* 1978. Some aspects of sediment distribution and macrophyte cycling of heavy metals in a contaminated lake. Journal of Environmental Quality 7: 301—305.
63. *Melhuus, S., K. L. Seip, H. M. Seip, and S. Myklestad.* 1978. A Preliminary study of the use of benthic algae as biological indicators of heavy metal pollution in Sørfjorden, Norway. Environmental Pollution 15: 101—107.
64. *Moshe, M., N. Betzer, and Y. Kott.* 1972. Effect of industrial wastes on oxidation pond performance. Water Research 6: 1165—1171.
65. *Mowdy, D. E.* 1981. Elimination of laboratory — acquired cadmium by the oyster Crassostrea virginica in the natural environment. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 26: 345—351.
66. *Muhlbaier, J., and G. T. Tisue.* 1981. Cadmium in the southern basin of Lake Michigan. Water, Air, and Soil Pollution. 15: 45—59.
67. *Muramoto, S.* 1980. Effect of complexans (EDTA, NTA, and DTPA) on the exposure to high concentrations of cadmium, copper, zinc and lead. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 25: 941—946.
68. *Nasu, Y., and M. Kugimoto.* 1981. Lemna (duckweed) as an indicator of water pollution. I. The sensitivity of Lemna paucicostata to heavy metals. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 10: 159—169.
69. *Nimmo, D. R., R. A. Rigby, L. H. Bahner, and J. M. Sheppard.* 1978. The acute and chronic effects of cadmium on the estuarine mysid, Mysidopsis bahia. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 19: 80—85.
70. *Nriagu, J. O.* 1979. Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. Nature 279: 409—411.
71. *Olausson, E., O. Gustafsson, T. Mellin, and R. Svenson.* 1977. Current level of heavy metal pollution and eutrophication in the Baltic proper. Medd Marinegeol. Labor, Göteborg 9: 28 pp.

72. *Overnell, J.* 1975. The effect of some heavy metal ions on photosynthesis in a freshwater alga. Pesticide Biochemistry and Physiology 5: 19—26.
73. *Phillips, D. J. H.* 1976. The common mussel Mytilus edulis as an indicator of pollution by zinc, cadmium, lead and copper. II. Relationship of metals in the mussel to those discharged by industry. Marine Biology 38: 71—80.
74. *Phillips, D. J. H.* 1979. Trace metals in the common mussel, Mutilus edulis (L.) and in the alga Fucus vesticulosus (L.) from the region of the Sound (Öresund). Environmental Pollution 18: 31—43.
75. *Ramamoorthy, S., and D. J. Kushner.* 1975a. Heavy metal binding sites in river water. Nature 256: 399—401.
76. *Ramamoorthy, S., and D. J. Kushner.* 1975b. Heavy metal binding components of river water. Journal of the Fisheries Research Board of Canada. 32: 1755—1766.
77. *Ramamoorthy, S., and B. R. Rust.* 1978. Heavy metal exchange processes in sediment-water systems. Environmental Geology 2: 165—167.
78. *Ray, S., and W. White.* 1976. Selected aquatic plants as indicator species for heavy metal pollution. Journal of Environmental Science and Health. Part A 11: 717—725.
79. *Ray, S., D. W. McLeese, B. A. Waiwood, and D. Pezzack.* 1980. The disposition of cadmium and zinc in Pandalus montagui. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 9: 675—681.
80. *Rehwoldt, R., L. Lasko, C. Shaw, and E. Wirhowski.* 1973. The acute toxicity of some heavy metal ions toward benthic organisms. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 10: 291—294.
81. *Ridley, W. P., L. J. Dizikes, and J. M. Wood.* 1977. Biomethylation of toxic elements in the environment. Science 197: 329—332.
82. *Rosenberg, R., and J. D. Castlow.* Jr. 1976. Synergistic effects of cadmium and salinity combined with constant and cycling temperatures on the larval development of two estuarine crab species. Marine Biology 38: 291—303.
83. *Roth, I., and H. Hornung.* 1977. Heavy metal concentrations in water, sediments and fish from Mediterranean coastal area, Israel. Environmental Science and Technology 11: 265—269.
84. *Ruppert, H.* 1975. Geochemical investigations on atmospheric precipation in a medium-sized city (Göttingen, F. R. G.). Water, Air, and Soil Pollution 4: 447—460.
85. *Sangalang, G. B., and H. C. Freeman.* 1974. Effects of subethal cadmium on maturation and testosterone and 11-ketotestosterone production in vivo in brook trout. Biology of Reproduction 11: 429—435.
86. *Schafer, H. A., and W. Bascom.* 1976. Sludge in Santa Monica Bay. Annual Report, Southearn California Coastal Water Research Project, pp. 77—82.
87. *Semkin, R. G., and J. R. Kramer.* 1976. Sediment geochemistry of Sudbury-area lakes. Canadian Mineralogist 14: 73—90.
88. *Shephard, B. K., A. W. McIntosh, G. J. Atchinson, and D. W. Nelson.* 1980. Aspects of the aquatic chemistry of cadmium and zinc in a heavy metal contaminated lake. Water Research 14: 1061—1066.
89. *Silverberg, B. A.* 1976. Cadmium-induced ultrastructural changes in mitochondria of frehswater green algae. Phycologia 15: 155—159.
90. *Spehar, R. L., R. L. Anderson, and J. T. Fiandt.* 1978. Toxicity and bioaccumulation of cadmium and lead in aquatic invertebrates. Environmental Pollution 15: 195—208.
91. *Steele, J. H., A. D. McIntyre, R. Johnston, I. G. Baxter, G. Topping, and H. D. Dooley.* 1973. Pollution studies in the Clyde Sea area. Marine Pollution Bulletin 4: 153—157.
92. *Stenner, R. D., and G. Nickless.* 1974. Absorption of cadmium, copper and zinc by dog whelks in the Bristol Channnel. Nature 247: 198—199.
93. *Sullivan, J. K.* 1977. Effects of salinity and temperature on the acute toxi-

city of cadmium to the estuarine crab Paragrapsus gaimardii (Milne Edvards). Australian Journal of Marine and Freshwater Research 28: 739—743.

94. *Tessier, A., P. G. C. Campbell, and M. Bisson.* 1980. Trace metal speciation in the Yamaska and St. Francois Rivers (Quebec). Canadian Journal of Earth Sciences 17: 90—105.
95. *Thornton, I., H. Watling, and A. Darracott.* 1975. Geochemical Studies in several rivers and estuaries used for oyster rearing. The Science of the Total Environmental 4: 325—345.
96. *Thornton, J. D., S. J. Eisenreich, J. W. Munger, and G. Gorham.* 1981. Trace metal and strong acid composition of rain and snow in northern Minnesota. In: *S. J. Eisenreich* (Ed.). Atmospheric pollutants in natural waters. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, pp. 261—284.
97. *Tourtelot, H., C. Huffman, and L. Rader.* 1964. Cadmium in samples of the Pierre Shale and some equivalent stratigraphic units, Great Plains Region. U. S. Geological Survey Professional Paper 475-D.
98. United States Mineral Yearbooks. 1911—1979. Bureau of Mines, U. S. Department of the Interior, Washington, D. C.
99. *Vogt, G., and F. Kittelberger.* 1977. Study about uptake and accumulation of heavy metals in typical algae associations of the Rhine between Germersheim and Gernsheim. Fisch and Umwelt Heft 3: 15—18.
100. *Voyer, R. A., P. P. Vevich, and C. A. Barszcz.* 1975. Histological and toxicological responses of the mummichog, Fundulus heteroclitus (L.) to combinations of levels of cadmium and dissolved oxygen in a freshwater. Water Research 9: 1069—1074.
101. *Walsh, D. F., B. L. Berger, and J. R. Bean.* 1977. Mercury, arsenic, lead, cadmium, and selenium residues in fish, 1971—73. — National Pesticide Monitoring Program. Pesticides Monitoring Journal 11: 5—34.
102. *Wentsel, R. S., and J. W. Berry.* 1974. Cadmium and lead levels in Palestine Lake, Palestine, Indiana. Proceedings Indiana Academy of Science 84: 481—490.
103. *Wiener, J. G., and J. P. Giesy, Jr.* 1979. Concentrations of Cd, Cu, Mn, Pb, and Zn in fishes in a highly organic softwater pond. Journal of the Fisheries Research Board of Canada 36: 270—279.
104. *Wier, C. F., and W. M. Walter.* 1976. Toxicity of cadmium in the freshwater snail, Physa gyrina Say. Journal of Environmental Quality 5: 359—362.
105. *Wood, J. M.* 1974. Biological cycles for toxic elements in the environment. Science 183: 1049—52.
106. *Wright, D. A.* 1976. Heavy metals in animals from the north east coast. Marine Pollution Bulletin 7: 36—38.
107. *Wright, D. A.* 1980. Cadmium and calcium interactions in the freshwater amphipod Gammarus pulex. Freshwater Biology 10: 123—133.
108. *Wright, D. A., and J. M. Frain.* 1981a. Cadmium toxicity in Marinogammarus obtusatus: effect of external calcium. Environmental Research 24: 338—344.
109. *Wright, D. A., and J. W. Frain.* 1981b. The effect of calcium on cadmium toxicity in the freshwater amphipod, Gammarus pulex (L.). Archives of Environmental Contamination and Toxicology 10: 321—328.
110. *Yost, K. J.* 1978. Some aspects of the environmental flow of cadmium in the United States. Cadmium 77: Proceedings of the 1st Cadmium Conference. Metal Bulletin Ltd., London, pp. 147—166.
111. *Yosumura, S., D. Vartsky, K. J. Ellis, and S. H. Cohn.* 1980. Cadmium in human beings. In: *J. O. Nriagu* (Ed.), Cadmium in the Environment. Part 1. Ecological cycling. Wiley, New York, pp. 12—34.
112. *Zauke, G. P.* 1979. Cadmium in Gammaridae (Amphipoda: Crustacea) of the rivers Werra and Weser. 1. Evaluation of the sources of variance. Chemosphere 10: 765—775.

4. Хром

Химические свойства

Хром представляет собой белый, твердый, блестящий металл, плавящийся при 1860 °C. Он пассивируется многими коррозионными агентами и становится вследствие этого химически инертным. Поэтому хром широко употребляется для нанесения защитных покрытий. Однако он весьма активен в непассивированном состоянии и растворяется в неокисляющих минеральных кислотах. Хром в состоянии Cr^{6+} существует только в виде окси-соединений, например CrO_3, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, и является сильным окислителем. Состояния хрома Cr^{5+} и Cr^{4} — переходные и быстро диспропорционируют на Cr^{3+} и Cr^{6+}. Известно значительное число соединений хрома Cr^{2+}, и все они — быстро реагирующие сильные восстановители. Наиболее важное окислительное состояние хрома — Cr^{3+}, в котором он образует многочисленные кинетически инертные комплексные соединения.

Хром присутствует в малых количествах в ДНК некоторых организмов. Ионы металлов, которые могут использоваться биологическими системами, должны быть одновременно и распространенными в природе, и относительно хорошо растворимыми в воде. Условие распространенности ограничивает набор возможных металлов элементами с атомными номерами менее 40. Ионы тяжелых металлов (за исключением марганца) занимают в биомолекулах фиксированные стехиометрические позиции, тогда как натрий, калий, магний и кальций участвуют в биохимических реакциях как подвижные катионы. Неизменное отсутствие никеля и хрома (кроме ДНК и никотиновой кислоты) в живых организмах, вероятно, вызвано низкой устойчивостью их комплексов с протеинами вследствие того, что структурные позиции в хелатах протеинов имеют искаженную геометрию по сравнению, например, с октаэдрическими позициями в силикатных минералах почв. Cr^{3+} и Cr^{6+} относятся к классу жестких кислот. Поэтому, принимая во внимание масштабы производства, хром — один из наименее токсичных микроэлементов. Млекопитающие способны перенести 100—200-кратное увеличение содержания хрома в организме против нормы без вредных послед-

ствий. В желудке за счет кислой среды Cr^{6+} восстанавливается до значительно менее токсичного Cr^{3+}, поглощение которого стенками желудка не превышает 1%.

Производство, использование и поступление в окружающую среду

Производство. Единственный промышленно важный рудный минерал хрома — хромит, его состав — $FeOCr_2O_3$, содержание окиси хрома (Cr_2O_3) — 68%. Если получение чистого хрома не требуется (например, при производстве стали), хромит перерабатывается пирометаллургически — его восстанавливают углеродом и получают углеродсодержащий сплав феррохром. Если же требуется чистый хром, хромит сначала окисляют в расплаве щелочи, превращая Cr^{3+} в Cr^{6+}, и затем осаждают в виде бихромата натрия. Это соединение восстанавливают сначала углеродом, а затем — алюминием и получают металлический хром.

Производство хрома в США в период с 1900 по 1936 г. было сравнительно небольшим, однако во время первой мировой войны оно подымалось до 82 500 т. Производство хрома в США начало расти снова в 1936 г. и достигло 275 тыс. т в 1941 г. Одновременно импорт хромита вырос с 38 500 т в 1910 г. до приблизительно 1 млн. т в 1941 г. В первой половине века основными производителями хромита в мире были Филиппины, Куба, Южная Родезия и СССР. В настоящее время главным производителем хромитов стала ЮАР (3,2 млн. т в 1979 г.), после нее идут СССР, Родезия, Индия и Филиппины. За последние 60 лет добыто примерно 205 млн. т хромита (табл. 4.1). Добыча почти удвоилась за последнее десятилетие, что отражают увеличение потребления хрома и расширение области его применения.

Таблица 4.1. Мировая добыча хромита [58, 12]

Период, годы	Добыча, тыс. т
1921—1930	4 280
1931—1940	11 630
1941—1950	17 220
1951—1960	38 690
1961—1970	46 550
1971—1980*	86 200
Всего	204 570

* Для 1980 г. — оценка.

Использование. Впервые хром был применен около 1800 г. при производстве пигментов для красок во Франции, Германии и Англии. В последующие 25 лет соединения хрома использовались для окраски текстиля и дубления кожи. В конце XIX в. хром стали использовать как огнеупорный материал для облицовки домен. Около 1910—1915 гг. было открыто важное значение хрома для металлургии, и начиная с этого момента потребление хрома непрерывно растет. Металлургия, огнеупорные материалы и химическая промышленность — главные области использования хрома, их относительные доли в общем потреблении хрома составили в последнее десятилетие 58, 21 и 21% соответственно.

Металлургия. Металлургические марки хромита используются в производстве ферросплавов. Наиболее важные из них — высоко- и низкоуглеродистый феррохромы и кремнийсодержащий феррохром. Присутствие хрома в железном литье дает устойчивость к коррозии и окислению, а также повышает ударную прочность при повышенных температурах. Феррохромовые сплавы широко применяются в производстве нержавеющей и жаропрочной стали, которая используется в агрессивных средах, в нефтехимических производствах, турбинах и металлургических печах, в производстве режущих инструментов, в декоративной отделке, станках, реактивных двигателях и т. д. Для получения низкоуглеродистого феррохрома сейчас широко применяется энергетически выгодный метод, называемый аргон-кислородным обезуглероживанием; полученный сплав используется для производства жаропрочной нержавеющей стали. В этом методе смесь аргона и кислорода, добавленная в расплав высокоуглеродистых ферросплавов, окисляет преимущественно углерод, а не хром.

Огнеупоры. Хромиты употребляют главным образом для выделки огнеупорных кирпичей, огнеупорного цемента, смесей для набивки подов печей и их ремонта. Огнеупоры, содержащие хромит и магнезит, используются в черной и цветной металлургии. В черной металлургии применение электропечей исключает стадию мартеновского передела. В электропечах также используются хромитовые огнеупоры, и их потребление, по-видимому, будет стабильным в течение ближайших лет. В цветной металлургии хромит-магнезитовые кирпичи используются в конвертерах. Применение высокотемпературных конвертеров с кислородным дутьем потребовало увеличения содержания магнезита в огнеупорах, и поэтому потребление хромита снизилось.

Хромитовые огнеупоры употребляются в нагревательных камерах в стекольной промышленности и в регенерационных агрегатах для защиты от химического воздействия отработанных щелоков. Хромитовые вяжущие составы и смеси для цемент-пу-

шек используются для кладки и обмазки кирпичей другого химического состава, а также для набивки подов в мартеновских печах.

Химическая промышленность. Большинство хромовых реактивов вырабатываются из чистого бихромата натрия, который получают из хромита химических марок. Соединения хрома используются в качестве: а) пигментов, краски и закрепителей в текстильной промышленности; б) дубильных веществ в кожевенной промышленности; в) для хромирования, анодирования и травления. Они используются также как окислители и катализаторы при производстве многих продуктов, например сахарина, при отбелке и очистке масел, жиров и химикатов, а также как средство для повышения влагоустойчивости разнообразных продуктов — клеев, чернил и т. д.

Потребление хромитовых руд и концентратов в США резко возросло в 1940—1950-х годах и оставалось стабильным в 1950—1974 гг. В 1970 г. потребление хромита составило около 1,3 млн. т, что соответствует 0,39 млн. т хрома. В 1975 г. потребление упало до 0,8 млн. т хромита и затем стабилизировалось на уровне 0,9 млн. т. Доля металлургии при этом понизилась с 65% в 1970 г. до 58% в 1977 г., что отражает колебания в производстве стали. Однако хром незаменим во многих случаях, особенно в производстве нержавеющих сталей, применяемых в энергетической промышленности.

Поступление в окружающую среду. Для производства нержавеющих сталей, красителей, химикатов, хромирования металлических изделий используются огромные количества хромитовых руд. Основные поставщики хромсодержащих аэрозолей в порядке уменьшения масштаба выбросов — это производство и переработка феррохрома, изготовление огнеупоров, сжигание угля и производство хромовых сталей. Из-за высокой температуры кипения пары хрома быстро конденсируются в виде пленки окиси на частицах аэрозолей. Мельчайшие частицы содержат до 3000 мг хрома на 1 кг и способны проникать в дыхательные пути [25]. Уровень содержаний в аэрозолях в зоне перерабатывающих хром заводов может достигать 1 мг/м^3 при фоновом природном уровне 10^{-6} мг/м^3. В зависимости от климатических условий эти частицы могут разноситься ветром на большие расстояния или выпадать на поверхность земли в виде дождя и снега. Показатель обогащения атмосферных частиц хромом относительно земной коры равен 11. Доля антропогенных источников в содержании хрома в атмосфере гораздо больше, чем у железа. Для сравнения отметим, что такие металлы, как ртуть, селен и сурьма, дают обогащение в атмосфере на четыре порядка. Поступление от сгорания ископаемого топлива оценивается в 1450 т хрома в год [2].

Главные источники поступления хрома в поверхностные воды — процессы обработки металлов (гальванические покрытия, травление, полировка). Неконтролируемые выбросы представляют большую опасность загрязнения пресных вод относительно токсичной формой — Cr^{6+}. Другие более мелкие источники Cr^{6+} — вода из циркуляционных систем охлаждения, химикалии для стирки белья, выработка животного клея. Источники загрязнения Cr^{3+} — жидкие стоки кожевенных производств и красилен, содержащие до нескольких граммов хрома на литр [25].

Источником загрязнения почв хромом являются отвалы шлаков, получающиеся при производстве феррохрома и хромовых сталей (содержащих до 2—6% Cr), или преднамеренное употребление их как минерального удобрения. Некоторые фосфатные удобрения также содержат много хрома (10^2—10^4 мг/кг) [25].

Распределение и миграция в водных системах

Формы нахождения в природных водах. Cr^{3+} — наиболее устойчивое и наиболее важное состояние хрома. Он образует большое число относительно инертных в кинетическом отношении комплексных соединений, которые могут быть выделены в виде твердых веществ. Эти комплексы более устойчивы кинетически, чем термодинамически. При комплексообразовании Cr^{3+} имеет координационное число 6. Хорошо изучены комплексы его с аминами: $[CrAm_{6-n-m}(H_2O)_nR_m]^{(3-m)+}$, где $Am = NH_3$, или полидентатные амины (например, этилендиамин), а R — кислотные лиганды: галогениды, нитраты, сульфаты. Хром Cr^{3+} образует полиядерные комплексы с гидроксо- и кислородными мостиками. Являясь жесткой кислотой, Cr^{3+} образует довольно устойчивые комплексы с кислородными донорными лигандами. Он дает очень сильные связи с нейтральными лигандами; например, у комплекса с этилендиамином $\beta_2 = 10^{30,5}$ (табл. 4.2).

Перенос в природных водах. Два главных окислительных состояния хрома в природных водах — это Cr^{3+} и Cr^{6+}. В кислородсодержащих водах термодинамически устойчив Cr^{6+}. Однако Cr^{3+} благодаря кинетической стабильности может присутствовать в связанной с твердыми частицами форме. Условия взаимного перехода Cr^{3+} и Cr^{6+} близки к условиям природных вод.

Cr^{6+} легко восстанавливается в присутствии Fe^{2+}, растворенных сульфидов и некоторых органических веществ, содержащих SH-группы. Cr^{3+}, напротив, быстро окисляется лишь при большом избытке MnO_2 и медленно — кислородом в условиях природных вод. Исходя из данных о взаимных переходах, желательно, чтобы стандарты качества вод базировались на определении суммарного хрома, а не одного Cr^{6+}.

Коммунальные сточные воды поставляют значительные количества хрома в окружающую среду. Например, ежегодно в прибрежные воды южной Калифорнии муниципальные станции очистки вод сбрасывают 600—700 т хрома при концентрации его 40—800 мкг/л [64, 49]. Исследования форм нахождения показали, что хром присутствует в коммунальных стоках главным образом во взвешенной форме (67—98%) [24]. Основная доля растворенной фракции (97—99%) — это Cr^{3+}. Относительно более

Таблица 4.2. Константы устойчивости органических комплексов Cr^{3+} [52]

Лиганд	Формула	Донорный атом(ы)	lg		
			β_1	β_2	β_3
Оксалат	$C_2H_2O_4$	O	5,34	10,51	15,44
Глицин	$C_2H_5O_2N$	O, N	8,62	16,27	
α-Аланин	$C_3H_7O_2N$	O, N	8,53	15,97	
Серин	$C_3H_7O_3N$	O, N	8,0	14,2	19,4
Янтарная кислота	$C_4H_6O_4$	O	6,42	10,99	13,85
Фталевая кислота	$C_8H_6O_4$	O, O	5,52	10,00	12,48
Аспарагин	$C_4H_8O_3N_2$	O, N	7,7	13,6	18,5
Этилендиамин	$C_2H_8N_2$	N, N	16,5	$<30,5$	
Сульфоксин	$C_9H_7O_4NS$	O, N, S	10,99	21,04	
ЭДТА	$C_{10}H_{10}O_8N_2$	O, N	23,40		

токсичный Cr^{6+} составлял менее 1% общего содержания в сточных водах. Хлорирование не увеличивало концентрации Cr^{6+}. Чистые прибрежные воды содержали преимущественно Cr^{6+}; средние содержания Cr^{3+} и Cr^{6+} были 0,045 и 0,14 мкг/л соответственно. Напротив, для проб морской воды с более глубоких горизонтов были характерны высокие содержания взвеси и аммонийного азота вследствие рассеяния «факела» сточных вод. В них содержание взвешенной формы хрома было более чем в 100 раз выше контрольного уровня, при этом концентрация Cr^{6+} не менялась. Таким образом, относительно хорошо растворимый Cr^{6+} в прибрежных водах имеет естественное происхождение, и коммунальные стоки не повышают концентрацию этой токсичной формы хрома в морской воде.

В пресных водах поступающий из антропогенных источников хорошо растворимый Cr^{6+} удаляется при восстановлении до Cr^{3+} с последующей сорбцией взвесью и донными осадками [41]. Поступление бытовых стоков в реки вызывает резкое падение содержания растворенного кислорода и образование сероводорода. Это понижает долю Cr^{6+} от 87 до 34% от общего содержания хрома в растворе. При концентрации взвеси от 0,084

до 2,4 мг/л примерно 3—13% Cr^{6+} удерживалось взвешенными частицами.

Хром переносится реками преимущественно в твердой фазе: например, в реке Айова — 51—36% суммарного содержания [51], в Амазонке и Юконе — 85% [19]. Доля Cr^{3+} в растворенной фракции может меняться от 34 до 65% [40] и от 44 до 95% [51]. Интенсивные исследования поведения изотопа ^{51}Cr в реке Колумбия (Канада, США) были проведены в связи со сбросами

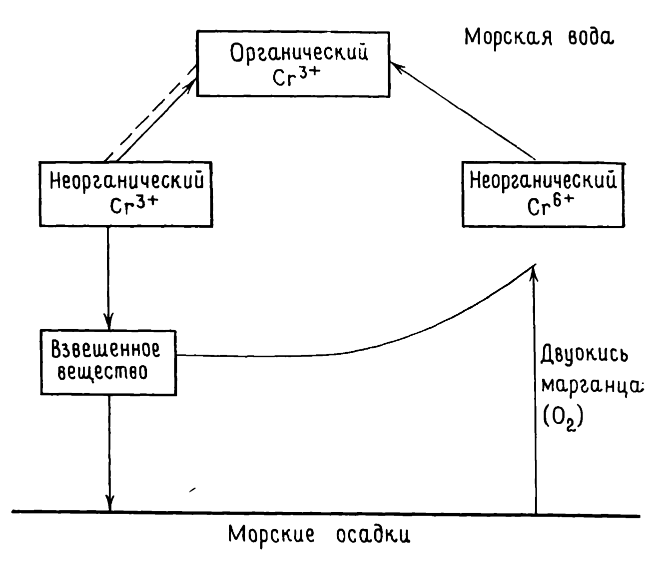


Рис. 4.1. Круговорот хрома в морской воде.

атомной промышленности, несущими в охлаждающих водах облученный хром [28, 16]. Эти исследования показали, что вода содержала 3,2 нмоль растворенного хрома (≥90% в виде Cr^{6+}) и 1,8 нмоль взвешенного хрома, тогда как пробы из эстуария содержали 2,4 нмоль растворенного и 2,8 нмоль взвешенного хрома. Процессы флокуляции повышают концентрацию взвешенного хрома и Cr^{3+} при солености порядка 8—10‰. Это объясняет общий рост содержания взвешенного хрома в середине эстуария [14].

Недавние исследования форм нахождения хрома в Тихом океане и Японском море [38] показали, что ни Cr^{6+}, ни органические формы не соосаждаются с гидроокисью железа в морской воде. Было указано, что в предыдущих исследованиях не анализировались органические формы хрома. В обоих исследованных районах хром присутствовал на 10—20% в неорганической форме Cr^{3+}, на 25—40% в Cr^{6+} и на 45—65% в органиче-

ских формах. Соотношения растворенной и взвешенной форм были 0,42 : 0,07 мкг/л (Тихий океан) и 0,42 : 0,08 мкг/л (Японское море). Однако вертикальное распределение Cr^{6+} в этих двух бассейнах оказалось различным. В Тихом океане концентрация хрома росла на глубине $\geqslant$1000 м, а в Японском море убывала. Отношение $Cr^{6+}/Cr^{3+}_{неорг}$ было около 2,7 в Тихом океане и 1,8 в Японском море. Это различие в распределении Cr^{6+} связано с присутствием сильного окислителя — двуокиси марганца на больших глубинах в Тихом океане и отсутствием ее в Японском море. Для круговорота хрома в морской воде предложена модель, изображенная на рис. 4.1.

Уровни содержания в водных системах

Вода, атмосферные осадки и донные отложения. Случаев значительного загрязнения хромом поверхностных вод зафиксировано немного. Концентрации растворенного хрома в незагрязненных озерах и реках обычно колеблются в пределах 1—2 мкг/л, а в океане — 0,05—0,5 мкг/л. Более высокие значения (5—50 мкг/л) были обнаружены в некоторых крупных реках, протекающих через индустриальные районы [60, 62]. Это обычно связано со сбросом в них стоков крупных промышленных предприятий. Концентрации свыше 100 мкг/л наблюдались редко и не были связаны с каким-то определенным типом промышленности.

Содержание хрома в атмосферных осадках в Бельгии в течение пятилетнего периода наблюдений колебалось от 11 до 43 мкг/л [29]. Существенно более низкие значения (1—2 мкг/л) получены в штате Нью-Джерси (США), а в талых водах Ронского ледника содержания хрома были ниже предела обнаружения [63, 34]. Относительно высокая скорость осаждения хрома в городах ведет к существенному загрязнению почв. Например, в Копенгагене среднее содержание хрома в почве составляет 85 мг/кг [1], тогда как в штате Нью-Джерси — 9,3 мг/кг [63]. Высокая скорость поступления хрома в городах связана с повышенными концентрациями его в дождевых и поверхностных водах (27 мкг/л) [63].

Установлено повышение уровня содержания хрома в донных осадках за счет антропогенных источников (табл. 4.3). Обогащение осадков коррелируется с поступлением золы из различных источников — от сжигания нефти, угля и древесины. Установка устройств для улавливания летучей золы на дымовых трубах привела к некоторому понижению концентрации хрома в донных осадках, отложившихся после 1968 г. Осадки в нижнем течении реки Садл-Ривер (Нью-Йорк), испытывающие большую антропогенную нагрузку, обогащены хромом на 510%

(35 мг/кг) по сравнению с эталонными районами [63]. Вовлечение этих осадков в миграцию приводит к следующему распределению хрома: 0,5% — в растворенных формах в речной воде; 0,6% — в ионообменных формах; 2,7% — в легко извлекаемых оксидах марганца; 28,3% — в органической фракции (связанный с гуминовыми веществами хром); 67,9% — в легко извлекаемых оксидах железа. Установлено, что в аэробных условиях только

Таблица 4.3. Содержание хрома (в мг/кг сухого веса) в пресноводных и морских осадках

Место отбора проб	Среднее (пределы колебаний)	Источник загрязнения	Литературный источник
Река Кишон (Израиль)	191(3—650)	Муниципальный, индустриальный	[30]
Река Иллинойс (США)	17(2—87)	То же	[35]
Река Садл-Ривер (США)	832(530—1337)*	Муниципальный	[63]
Озеро Томпсон (Канада)	38(12—150)	Золотой рудник	[37]
Два озера (Нидерланды)	415(106—680)	Различная промышленность	[48]
Озеро Верхнее (Канада)	48(26—60)	Естественный	[27]
Озеро Гурон (Канада)	37(29—47)	»	[27]
Порт города Балтимор (США)	76(—)	Различная промышленность	[22]
Эстуарий реки Эмс (Нидерланды)	96(84—107)	То же	[47]
Эстуарий реки Рейн (Нидерланды)	275(92—642)	»	[47]
Эстуарий реки Байю-Чико (США)	—(17—174)	»	[43]
Эстуарий реки Рестронгет (Великобритания)	289(40—1060)	Pb-Zn-рудник	[57]

* Фракция взвеси 0,01—0,15 мкм.

первые две формы биологически доступны. При уровне содержания суммы форм хрома в донных осадках 2,90 мг/кг доступные формы составляют только 0,03 мг/кг.

Суммарное содержание хрома 8—241 мг/кг получено для донных осадков эстуария и залива Святого Лаврентия (Канада) [33]. Потенциально биологически доступная необломочная фракция составляет примерно 2—11% общего содержания. Остальное — нерастворимая в уксусной кислоте обломочная фракция, труднодоступная для живых организмов. Обогащение донных осадков связано с отложением хромсодержащего обломочного вещества, представленного хромитом и магнетитом. Органическое вещество, главным образом наземного происхождения, и пленки на зернах железомарганцевых оксидов вносят в донные осадки хром, не связанный с обломочным материалом.

В осадках озера Онтарио гуминовые и фульвокислоты обогащены хромом по сравнению с подстилающими отложениями примерно в два раза [39]. В этих осадках с органическим веществом связано 8—11% всего хрома.

Водные растения, беспозвоночные и рыбы. Хром не дает значительного загрязнения растительных тканей, за исключением специфических участков сброса стоков. Содержания в пресноводных растениях в индустриальных зонах обычно колеблются в пределах до 50 мг/кг сухого веса, а в незагрязненных областях редко превышают 5 мг/кг. Концентрации в морских растениях обычно выше, чем в пресноводных, что отражает более высокую биологическую доступность $CrCl_6$. Содержания в 20 видах нитчатых водорослей из незагрязненных вод Малайи достигают 58 мг/кг [54]. Более высокие значения (до 140 мг/кг) были установлены Грищанковой и др. [21] в 19 видах, обитающих в прибрежных водах Японии, тогда как в *Ascophyllum nodosum* из залива Тронхеймс-фьорд (Норвегия) Cr содержалось всего 1—13 мг/кг [31].

Таблица 4.4. Содержание хрома (в мг/кг сухого веса) в некоторых морских беспозвоночных

Вид	Среднее (пределы колебаний)	Место отбора проб	Источник загрязнения	Литературный источник
Полихеты (организм в целом)				
Hermodice caruncalata	5,6(—)	Средиземное море (Ливан)	Смешанный, легкая промышленность	[50]
Nereis diversicolor	(⩽0,1—2,4)	Корнуэлл (Великобритания)	Отсутствует	[8]
Моллюски (мягкие ткани)				
Mytilus edulis	19,9(4—49)	Тронхеймс-фьорд (Норвегия)	Рудники и металлургические предприятия	[31]
Mytilus edulis	2,1(0,4—21)	Прибрежные воды (ФРГ)	Различная промышленность	[26]
Crassostrea gigas	—(0,1—4,5)	Эстуарий реки Тамар (Тасмания)	Рудник	[3]
Ракообразные (организм в целом)				
Carcinus maenas	8(—)	Тронхеймс-фьорд (Норвегия)	Рудники и металлургические предприятия	[31]
Коричневая креветка	2,1(0,4—3,8)	Мексиканский залив (США)	Отсутствует	[23]
Каменная креветка	2,8(1,8—4,2)	То же	»	[23]

О факторах, влияющих на поглощение хрома водными растениями, известно относительно мало. У морской травы сорбция происходит в основном через корни, т. е. путем прямого поглощения из осадков [36]. То же самое, вероятно, можно сказать и о других видах, однако для подтверждения этого вывода данных недостаточно. Факторы концентрирования (ФК) по отношению к воде обычно гораздо меньше, чем для ртути и кадмия. Для водорослей из Рейна (ФРГ) ФК составляют всего 200—

Таблица 4.5. Содержание хрома (в мг/кг сухого веса) в тканях различных беспозвоночных

Вид	Место отбора проб	Орган	Среднее (пределы колебаний)	Литературный источник
Scrobicularia plana (двустворка)	Юго-Западная Англия	Пищеварительная железа	3,6	[9]
		Мантия и сифон	2,1	[9]
		Нога и гонада	1,9	[9]
Mytilus edulis (моллюск)	Бельгия	Раковина	(0,05—0,38)	[3]
		Мягкие ткани	(0,8—1,9)	[3]
Ensis ensis (креветка)	Бельгия	Панцирь	(н. о.—2,1)	[3]
		Мягкие ткани	(н. о.—10,0)	[3]
Orconectes australis (десятиногий рак)	Пещерная река (США)	Панцирь	1,9	[15]
		Мышцы	2,7	[15]
		Жабры	3,4	[15]
		Гепатопанкреас	0,9	[15]
Cambarus tenebrosus (десятиногий рак)	Пещерная река (США)	Панцирь	0,5	[15]
		Мышцы	3,1	[15]
		Жабры	2,0	[15]
		Гепатопанкреас	0,5	[15]

н. о. — не обнаружено.

300, а для загрязненной части реки Саванна (США) они $\leqslant$100 [13, 61].

Хром легко переходит с пищей в организм беспозвоночных. Однако сведений о биоаккумуляции его какими-либо видами нет. Содержания в беспозвоночных из загрязненных пресных вод обычно колеблются до 25 мг/кг сухого веса, тогда как в незагрязненных водах они $\leqslant$5 мг/кг. Сходный уровень содержаний приводится для беспозвоночных из прибрежных вод и эстуариев (табл. 4.4). В отличие от других металлов хром не концентрируется заметно в тканях каких-либо специализированных органов (табл. 4.5).

У большинства видов пища, вероятно, более важный источник хрома, чем вода. Поглощение его часто зависит от температуры, и поэтому уровень содержания хрома в естественных по-

пуляциях испытывает цикличные сезонные колебания [26]. Хотя скорость поглощения наибольшая у молодых особей, содержания хрома снижаются с возрастом, отражая быстрое удаление его из организма.

Хром обычно не накапливается в рыбах. Содержания его низки и в морских, и в пресноводных видах, пойманных в промышленных районах мира. Концентрации в мышцах пресноводных рыб обычно ниже 0,25 мг/кг сырого веса. Морские рыбы, выловленные вблизи промышленных районов, часто имеют более высокую концентрацию хрома, нежели пресноводные рыбы. Содержание хрома в губане из Средиземного моря (Ливан) достигает 1,6 мг/кг сырого веса, а в некоторых видах, пойманных у берегов Израиля, — до 1 мг/кг [50, 46]. По многочисленным данным о других индустриальных районах, содержания в мышечной ткани не превосходят 0,5 мг/кг.

Уровни содержания во внутренних органах несущественно превышают указанные для мышц. Например, у 8 морских видов из Новой Зеландии средние концентрации в мышцах составляют 0,02 мг/кг сырого веса, в печени — 0,1, в почках — 0,2, в сердце — 0,3, в гонадах — 0,2, в селезенке — 1,2, в жабрах — 0,5 мг/кг сырого веса [7]. Однако содержания в мышцах семи глубоководных видов оказались сопоставимыми с наблюдаемыми в печени [20]. Это показывает, что программы мониторинга и оценки загрязнения среды должны включать анализ различных тканей.

Уровень концентраций хрома в рыбах обычно не связан с питанием. Например, у 5 видов всеядных рыб из реки Иллинойс (США) средняя концентрация хрома была 0,21 мг/кг сырого веса, а у 5 видов хищных рыб — 0,12 [35]. Аналогично всеядный чукучан (*Catostomus commersonni*) из реки Кеннебек (США) содержал $\leqslant$0,01—0,22 мг/кг сухого веса, а хищные виды — желтый и малоротый окуни — соответственно $\leqslant$0,01 и 0,15—1,67 мг/кг [18].

Токсичность

Водные растения, беспозвоночные и рыбы. Токсичность хрома (Cr^{3+}, Cr^{6+}) для водных организмов в целом низкая. В большинстве природных обстановок ртуть, кадмий, медь, свинец, никель и цинк более токсичны, чем хром. Хотя остановка роста водных растений обычно наблюдается при концентрации Cr^{6+} 0,5—5 мг/л, присутствие $K_2Cr_2O_7$ может стимулировать рост некоторых видов. Степень токсичности для растений зависит от pH среды и, следовательно, от доступности свободных и связанных в хелаты ионов. Прочие факторы — присутствие в растворе ор-

ганических хелатообразователей, катионов, питательных веществ и других тяжелых металлов, — вероятно, также влияют на токсичность, но для решения этих вопросов данных недостаточно.

Острая токсичность хрома для пресноводных беспозвоночных сильно меняется. Для семи видов LC_{50} (96 ч) относительно Cr^{3+} составила от 3 до 50 мг/л [44], а соответствующие величины для Cr^{6+} — 0,1—20 мг/л [10, 56]. Хотя статистический анализ не проводился, токсичности Cr^{3+} и Cr^{6+} различаются, по-видимому, мало. Хром менее ядовит в соленой воде, отчасти из-за конкурирующего ингибирования катионами. Для голубого краба (*Callinectes sapidus*) LC_{50} (96 ч) составляет 31—106 мг/л [17], а для ряда видов моллюсков и многощетинковых червей — 5—35 мг/л [11, 45].

Сублетальный и хронический эффект отравления хромом проявляется в уменьшении веса и размера тела. Может наблюдаться также значительное снижение скорости размножения и выживаемости потомства. Хотя воздействие сублетальных концентраций Cr^{6+} на олигохету *Tubifex tubifex* не сказалось на изменении частоты дыхания, подобный эффект, вероятно, проявляется в зависимости от вида и условий теста [5]. Поэтому предлагаемое использование частоты дыхания как признака для мониторинга должно быть предварено тщательным исследованием в природных условиях.

Как и для других металлов, изменение жесткости и солености вод существенно влияет на токсичность. LC_{50} для олигохеты *Tubifex tubifex* относительно Cr^{6+} падает в 750 раз при увеличении содержания растворенного $CaCO_3$ с 0,1 до 261 мг/л [4]. Сходным образом LC_{50} (96 ч) для голубого краба *Callinectes sapidus* составляет при солености 1‰ 34 мг/л, а при 35‰ — 98 мг/л [17]. Как уже отмечалось, конкурирующее взаимодействие (особенно с кальцием) способно отчасти понизить токсичность хрома. Необходимо также отметить, что некоторые морские виды, помещенные в воду с низкой соленостью, испытывают физиологический стресс, что увеличивает их чувствительность к интоксикации.

Рыбы в целом менее чувствительны к отравляющему действию хрома, чем беспозвоночные. Для Cr^{3+} и Cr^{6+} LC_{50} (96 ч) у пресноводных рыб могут меняться от 3,5 до 118 мг/л. Основная доля этой изменчивости может быть отнесена к проявлению видовых различий. В идентичных условиях LC_{50} (96 ч) для самцов гольяна и ушастого окуня составляли 17,6 и 118 мг/л соответственно [42]. Кроме того, на скорость интоксикации заметно влияют pH среды и размер тела рыб. Ван дер Пютте и др. [59] установили, что LC_{50} (96 ч) для радужной форели падает с 53 до 16 мг/л при снижении pH от 7,8 до 6,5. Кроме того, ток-

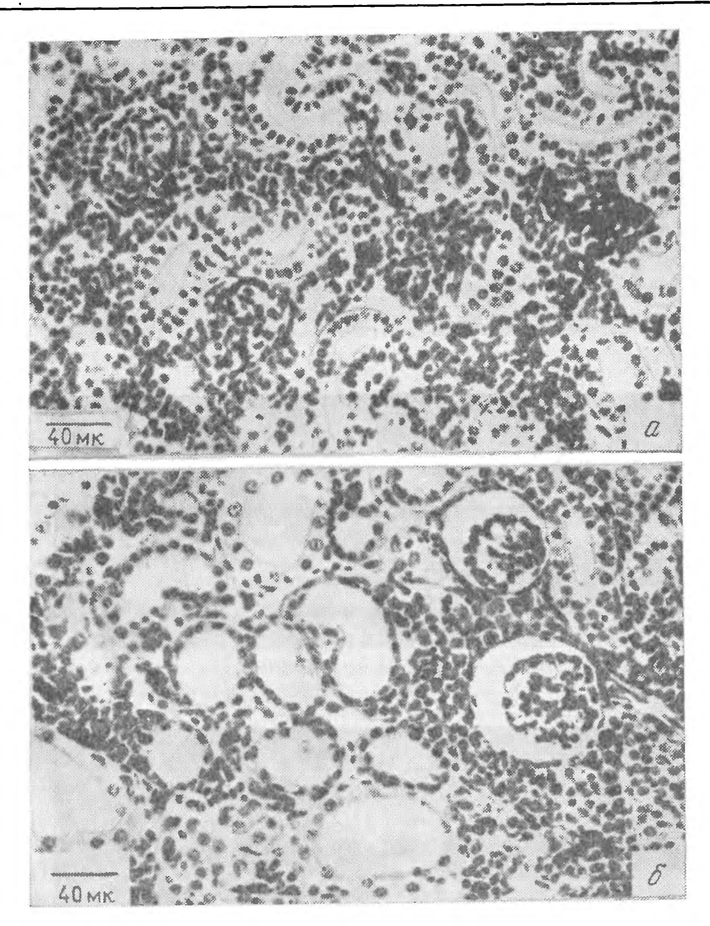


Рис. 4.2. Почка радужной форели: *а* — контрольный экземпляр; *б* — форель, подвергшаяся воздействию воды с концентрацией Cr^{6+} 44,8 мг/л в течение 96 ч при pH 7,8. Видны расширение просветов сосудов и рост отношения ядер к цитоплазмам в эпителии [59].

сичность возрастала вчетверо при уменьшении веса рыб от 13 до 0,1 г.

Колебания температуры существенно влияют на чувствительность рыб к интоксикации. Однако сила и природа этого эффекта зависят от видовой принадлежности. Так, например, увеличение температуры от 5 до 30 °С приводит к уменьшению LC_{50} (24 ч) для серебряного карася с 300 до 110 мг/л, тогда как соответствующие величины для радужной форели растут с 20 до 90 мг/л [55]. Токсичность, обусловленная взаимным влиянием хрома и других загрязняющих веществ, еще недостаточно изу-

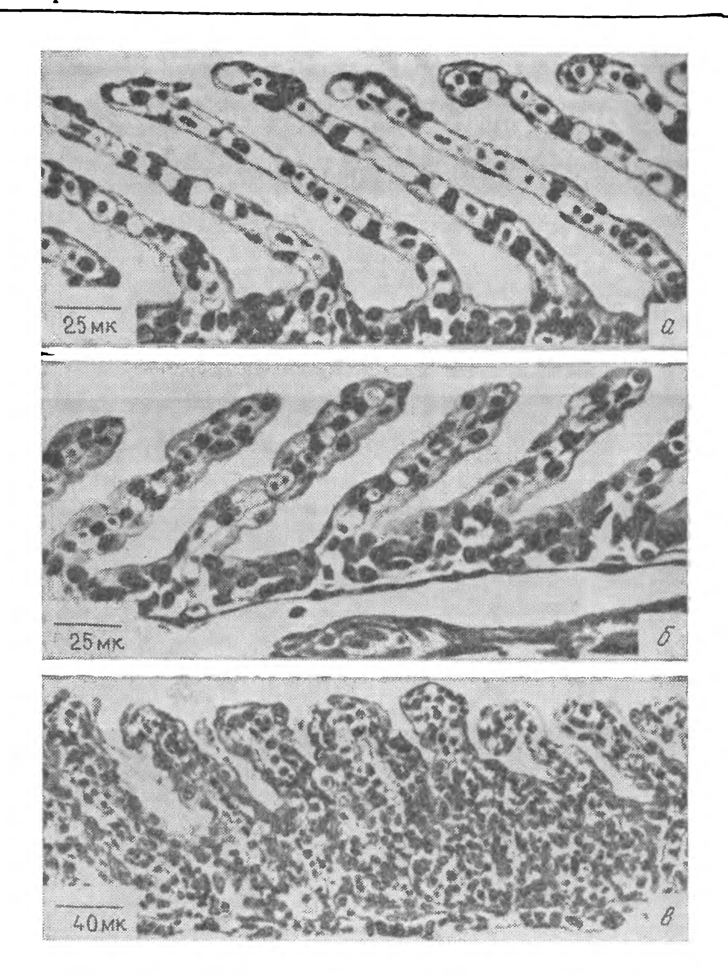


Рис. 4.3. Жаберная пластина радужной форели: *а* — контрольный экземпляр; *б* — форель, подвергшаяся воздействию воды с концентрацией Cr^{6+} 44,8 мг/л в течение 96 ч при pH 7,8; видна варьирующая, но минимальная гиперплазия жаберной пластины; *в* — форель, подвергшаяся воздействию воды с концентрацией Cr^{6+} 13,1 мг/л в течение 96 ч при pH 6,5. Видны интенсивные изменения нормального строения пластины и тяжелая гиперплазия эпителия [59].

чена. В работе [6] было показано, что совместное токсичное действие Cr^{6+} и цианидов на радужную форель и самцов гольяна оказалось меньше, чем арифметическая сумма отдельных эффектов.

Место проявления отравляющего действия хрома на рыб может зависеть от pH среды. При pH$\geqslant$7,5 воздействие хрома приводит к гистологическим повреждениям в почках и желудке

(рис. 4.2) и, по-видимому, слабо повреждает жабры. Действие хрома при pH$\leqslant$6,5 приводит к значительной гиперплазии (рис. 4.3). Это в свою очередь вызывает понижение осморегуляции плазмы и рост гематокрита.

Человек. Для человека хром не является остроядовитым веществом. Это связано с высокой устойчивостью природных комплексов хрома в абиотической матрице. Кроме того, свойства хрома как жесткой кислоты сообщают ему большее сродство к донорам кислорода, чем к донорам серы, присутствующим в биомолекулах. Однако Cr^{6+} более токсичен, чем Cr^{3+}, из-за большей скорости его поглощения в пищеварительном тракте. В природных средах Cr^{6+} склонен к восстановлению до Cr^{3+}, что снижает токсическую опасность хромсодержащих стоков.

Смесь хромата и бихромата обладает мутагенным действием на *Salmonella* [32]. Из экспериментальных данных следует, что шестивалентный хром также, по-видимому, обладает мутагенными свойствами. В случае трехвалентного хрома это не столь очевидно, и тем не менее они весьма возможны.

Эпидемиологические исследования показали положительную корреляцию между профессиональной подверженностью воздействию хроматов и случаями рака [53]. У рабочих, занятых на производстве феррохрома, хроматов и хромовых пигментов, наибольший риск заболевания раком легких. Труднорастворимые соли шестивалентного хрома и особенно хромат кальция — наиболее мощные канцерогены. Эти вещества вызывают высокий уровень хромосомных аберраций в культурах клеток млекопитающих.

Литература

1. *Andersen, A., M. F. Hovmand, and I. Johnsen.* 1978. Atmospheric heavy metal deposition in the Copenhagen area. Environmental Pollution 17: 133—151.
2. *Bertine, K. K., and E. D. Goldberg.* 1971. Fossil fuel combustion and the major sedimentary cycle. Science 173: 233—235.
3. *Bertine, K. K. and E. D. Goldberg.* 1972. Trace elements in clams, mussels, and shrimp. Limnology and Oceanography 17: 877—884.
4. *Brkovic-Popovic, I., and M. Popovic.* 1977a. Effects of heavy metals on survival and respiration rate of tubificid worms: Part I. Effects on survival. Environmental Pollution 13: 65—72.
5. *Brkovic-Popovic, I., and M. Popovic.* 1977b. Effects of heavy metals on survival and respiration of tibificid worms: Part II. Effects on respiration rate. Environmental Pollution 13: 93—98.
6. *Broderius, S. J., and L. L. Smith, Jr.* 1979. Lethal and sublethal effects of binary mixtures of cyanide and hexavalent chromium, zinc, or ammonia to the fathead minnow (Pimephales promelas) and rainbow trout (Salmo gairdneri). Journal of the Fisheries Research Board of Canada 36: 164—172.
7. *Brooks, R. R. and D. Rumsey.* 1974. Heavy metals in some New Zealand commercial sea fishes. N. Z. J. Mar. Freshwater Res. 8: 155—166.

8. *Bryan, G. W., and L. G. Hummerstone.* 1977. Indicators of heavy-metal contamination in the Looe Estuary/Cornwall/with particular regard to silver and lead. Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom 57: 75—92.
9. *Bryan, G. W., and L. G. Hummerstone.* 1978. Heavy metals in the burrowing bivalve Scrobicularia plana from contaminated and uncontaminated estuaries. Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom 58: 401—419.
10. *Buikema, A. L. Jr., J. Cairns, Jr., and G. W. Sullivan.* 1974. Evaluation of Philodina acuticornis (Rotifera) as a bioassay organism for heavy metals. Water Resources Bulletin 10: 648—661.
11. *Calabrese, A., R. S. Collier, D. A. Nelson, and J. R. MacInnes.* 1973. The toxicity of heavy metals to embryos of the American oyster Crassostrea virginica. Marine Biology 18: 162—166.
12. Canadian Minerals Yearbooks. 1920—1979. Publishing Center, Department of Supply and Services, Ottawa, Ontario.
13. *Cherry, D. S., and R. K. Guthrie.* 1977. Toxic metals in surface waters fron coal ash. Water Resources Bulletin 13: 1227—1236.
14. *Cranston, R. E., and J. W. Murray.* 1980. Chromium species in the Columbia River, and estuary. Limnology and Oceanography 25: 1104—1112.
15. *Dickson, G. W., L. A. Briese, and J. P. Giesy, Jr.* 1979. Tissue metal concentrations in two crayfish species cohabiting a Tennessee cave stream Oecologia 44: 8—12.
16. *Evans, D. W., and N. H. Cutshall.* 1973. Effects of ocean water on the soluble suspended distribution of Columbia radionuclides. In: Radioactive contamination of the marine einvironment. International Atomic Energy Agency, Vienna, pp. 125—140.
17. *Frank, P. M., and P. B. Robertson.* 1979. The influence of salinity on toxicity of cadmium and chromium to the blue crab, Callinectes sapidus. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 21: 74—78.
18. *Friant, S. L.* 1979. Trace metal concentrations in selected biological, sediment, and water column samples in a northern New England river. Water, Air, and Soil Pollution 11: 455—465.
19. *Gibbs, R. J.*, 1977. Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon Rivers, Geological Society of America Bulletin 88: 829—843.
20. *Greig, R. A., D. R. Wenzloff, and J. B. Pearce.* 1976. Distribution and abundance of heavy metals in finfish, invertebrates and sediments collected at a deepwater disposal site, Marine Pollution Bulletin 7: 185—187.
21. *Gryzhankova, L. N., G. N. Sayenko, A. V. Karyakin, and N. V. Laktionova.* 1973. Concentration of some metals in the algae of the Sea of Japan. Oceanology 13: 206—210.
22. *Helz, G. R.*, 1976. Trace element inventory for the northern Chesapeake Bay with emphasis on the influence of man. Geochimica et Cosmochimica Acta 40: 573—580.
23. *Horowitz, A., and B. J. Presley.* 1977. Trace metal concentrations and partitioning in zooplankton, neuston, and benthos from the south Texas outer continental shelf. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 5: 241—255.
24. *Jan, T. K., and D. R. Young.* 1978. Chromium speciation in municipal wasterwaters and seawater. Journal of Water Pollution Control Federation 50: 2327—2336.
25. *Jaworski, J. F.* 1980. Effects of chromium, alkali halides, arsenic, asbestos, mercury, cadmium in the Canadian environment. National Research Council of Canada Publication No. NRCC. 17585. of the Environmental Secretariat, Ottawa, Canada, 80 pp.
26. *Karbe, L., C. H. Schnier, and H. O. Siewers,* 1977. Trace elements in mussels (Mytilus edulis) from coastal areas of the North Sea and the Baltic. Multiele-

ment analyses using instrumental neutron activiation analysis. Journal of Radioanalytical Chemistry 37: 927—943.

27. *Kemp, A. L. W., J. D. H. Williams, R. L. Thomas and M. L. Gregory.* 1978. Impact of man's activities on the chemical composition of the sediments of Lakes Superior and Huron. Water, Air and Soil Pollution 10: 381—402.
28. *Kopp, J. F., and R. C. Kroner.* 1968. Trace metals in waters of the United States. Federal Water Pollution Control Administration, Division of Pollution Surveillance, Cincinnati, Ohio.
29. *Kretzschmar, J. G., I. Delespaul, and T. de Rijck.* 1980. Heavy metal levels in Belgium: a five year survey. The Science of the Total Environment 14: 85—97.
30. *Kronfeld, J., and J. Navrot.* 1974. Transition metal contamination in the Qishon River system, Israel. Environmental Pollution 6: 281—288.
31. *Lande, E.* 1977. Heavy metal pollution in Trondheimsfjorden, Norway, and the recorded effectson the fauna and flora. Environmental Pollution 12: 187—197.
32. *Lofroth, G. and B. N. Ames.* 1978. Mutagenicity of inorganic compounds in Salmonella typhimurium: arsenic, chromium, and selenium. Mutation Research 53: 65—66.
33. *Loring, D. H.* 1979. Geochemistry of cobalt, nickel, chromium, and vanadium in the sediments of the estuary and open Gulf of St. Lawrence. Canadian Journal of Earth Sciences 16: 1196—1209.
34. *Lum-Shue-Chan, K.* 1981. Dissolved and particulate trace metals in meltwater from the Rhone glacier. Verlag Hydrologie Art 12: (в печати).
35. *Mathis, B. J., and T. F. Cummings.* 1973. Selected metals in sediments, water and biota in the Illinois River. Journal of Water Pollution Control Federation 45: 1573—1583.
36. *Montgomery, J. R. and M. T. Price.* 1979. Release of trace metals by sewage sludge and the subsequent uptake by members of a turtle grass mangrove ecosystem. Environmental Science and Technology 13: 546—549.
37. *Moore, J. W.* 1980. Distribution and transport of heavy metals in the sediments of a small northern eutrophic lake. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 24: 828—833.
38. *Nakayama, E., H. Tokoro, T. Kuwamoto, and T. Fujinaga.* 1981. Dissolved state of chromium in seawater. Nature 290: 768—770.
39. *Nriagu, J. O., and R. D. Coker.* 1980. Trace metals in humic and fulvic acids from Lake Ontario sediments. Environmental Science and Technology 4: 443—446.
40. *Pankow, J. F., and others.* 1977. Analysis of chromium traces in the aquatic ecosystem. 2. A study of Cr(III) and Cr(VI) in the Susquehanna River basin of New York and Pennsylvania. The Science of the Total Environment 7: 17—26.
41. *Pfeiffer, W. C., M. Fiszman, and N. Carbonell.* 1980. Fate of chromium in a tributary of the Iraja River, Rio de Janeiro. Environmental Pollution (Series B) 1: 117—126.
42. *Pickering, Q. H., and C. Henderson.* 1966. The acute toxicity of some heavy metals to different species of warmwater fishes. Air and Water Pollution International Journal 10: 453—463.
43. *Pilotte, J. O., J. W. Winchester, and R. C. Glassen.* 1978. Detection of heavy metal pollution in estuarine sediments. Water, Air and Soil Pollution 9: 363—368.
44. *Rehwoldt, R., L. Lasko, C. Shaw, and E. Wirhowski.* 1973. The acute toxicity of some heavy metal ions toward benthic organisms. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 10:291—294.
45. *Reish, D. J., J. M. Martin, F. M. Piltz, and J. Q. Word.* 1976. The effect of heavy metals on laboratory populations of two polychates with comparisons

to the water quality conditions and standards in southern California marine waters. Water Research 10: 299—302.
46. *Roth, I., and H. Hornung.* 1977. Heavy metal concentrations in water, sediments, and fish from Mediterranean coastal area, Israel. Environmental Science and Technology 11: 265—269.
47. *Salomons, W., and W. G. Mook.* 1977. Trace metal concentrations in estuarine sediments: mobilization, mixing or precipation. Netherlands Journal of Sea Research 11: 119—129.
48. *Salomons, W., and W. G. Mook.* 1980. Biogeochemical processes affecting metal concentrations in lake sediments (Ijsselmer, The Netherlands). The Science of the Total Environment 16: 217—229.
49. *Schafer, H. A.* 1976. Characteristics of municipal wasterwater discharges, 1975. Annual Report, Southearn California Coastal Water Research Project, El Segundo, pp. 57—60.
50. *Shiber, J. G.* 1981. Metal concentrations in certain coastal organisms from Beirut. Hydrobiologia 83: 181—195.
51. *Shuman, M. S., and J. H. Dempsey.* 1977. Column chromatography for field preconcentration of trace metals. Journal Water Pollution Control Federation 49: 2000—2006.
52. *Silen, L. G., and A. E. Martell.* 1971. Stability constants of metal-ion complexes, Supplement No. 1. Special Publication No. 25, The Chemical Society, London, 865 pp.
53. *Siting, M.* 1980. Priority toxic pollutants. Health impacts and allowable limits. Noyes Data Corporation, New Jersey, 370 pp.
54. *Sivalingam, P. M.* 1978. Biodeposited trace metals and mineral content studies of some tropical marine algae. Botanica Marine 21: 327—330.
55. *Smith, M. J., and A. G. Heath.* 1979. Acute toxicity of copper, chromate, zinc, and cyanide to freshwater fish: effect of different temperatures. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 22: 113—119.
56. *Sudo, R., and S. Aiba.* 1973. Effect of copper and hexavalent chromium on the specific growth rate of ciliata isolated from activated sludge. Water Research 7: 1301—1307.
57. *Thornton, I., H. Watling, and A. Darracott.* 1975. Geochemical studies in several rivers and estuaries used for oyster rearing. The Science of the Total Environment 4: 325—345.
58. United States Minerals Yearbooks. 1920—1979. Bureau of Mines, US Department of the Interior, Washington, D. C.
59. *Van der Putte, I., M. A. Brinkhorst, and J. H. Koeman.* 1981. Effect of pH on the acute toxicity of hexavalent chromium to rainbow trout. (Salmo gairdner). Aquatic Toxicology 1: 129—142.
60. *Van der Veen, C., and J. Huizenga.* 1980. Combating river pollution taking the Rhine as an example. Progress in Water Technology 12: 1035—1059.
61. *Vogt, G. and F. Kittelberger.* 1977. Study about uptake and accumulation of heavy metals in typical algae associations of the Rhine between Germersheim and Gernsheim. Fisch und Umwelt Heft 3: 15—18.
62. *Wilber, W. G. and J. V. Hunter.* 1977. Aquatic transport of heavy metals in the urban environment. Water Resources Bulletin 13: 721—734.
63. *Wilber, W. G. and J. V. Hunter.* 1979. The impact of urbanization on the distribution of heavy metals in bottom sediments of the Saddle River. Water Resources Bulletin 15: 790—800.
64. *Young, D. R., J. H. Johnson, A. Soutar, and J. D. Isaacs.* 1973. Mercury concentrations in dated varved marine sediment collected off southern California. Nature 244: 273—274.

5. Медь

Химические свойства

В природе медь широко встречается как в самородном состоянии, так и в виде сульфидов, арсенидов, хлоридов и карбонатов. Медь — ковкий и тягучий металл, отличающийся высокой электро- и теплопроводностью. Как проводник тока она занимает среди металлов второе место после серебра. По характеру химического взаимодействия с донорными атомами медь классифицируется как промежуточный акцептор между жесткими и мягкими кислотами. Жесткие кислоты предпочитают в качестве доноров атомы кислорода, образуя стабильные электровалентные связи. Мягкие акцепторы предпочитают донорные атомы серы или селена, формируя ковалентные связи. Медь принадлежит к группе переходных металлов, обладающих широкой вариацией свойств, таких, как спектральные, магнитные, способность к комплексообразованию и окислению. Эти свойства обусловлены незавершенностью *d*-орбитали атома меди. В своих соединениях медь проявляет валентность 1^+, 2^+ и 3^+, но наиболее часто 2^+. Медь с валентностью 1^+ является типичной мягкой кислотой.

В биологических системах обнаружен ряд медьсодержащих протеинов: связанный с кислородом гемоцианин, цитохромная оксидаза, тирозиназа и лакказа. Церулоплазмин (белок сыворотки крови) содержит свыше 95% всей меди, находящейся в млекопитающих. Количество церулоплазмина находится в зависимости от различных патологических изменений и отражает нарушения метаболизма меди. Изменение содержания меди, связанной с сывороткой и церулоплазмином, широко используется в диагностических целях. Медь, как и железо, участвует в природной селекции аэробных клеток и в эволюции металлопротеинов и металлоферментов. Последнее выражается в развитии Cu-Zn-ферментов (сверхкислая дисмутаза), ферментов гем, Fe-Cu-ферментов и богатых кислородом белков (рис. 5.1). Яркий пример связи между медью и железом установлен для церулоплазмина беспозвоночных. Во всех названных протеинах медь связывается с лигандами азота, кислорода и (или) се-

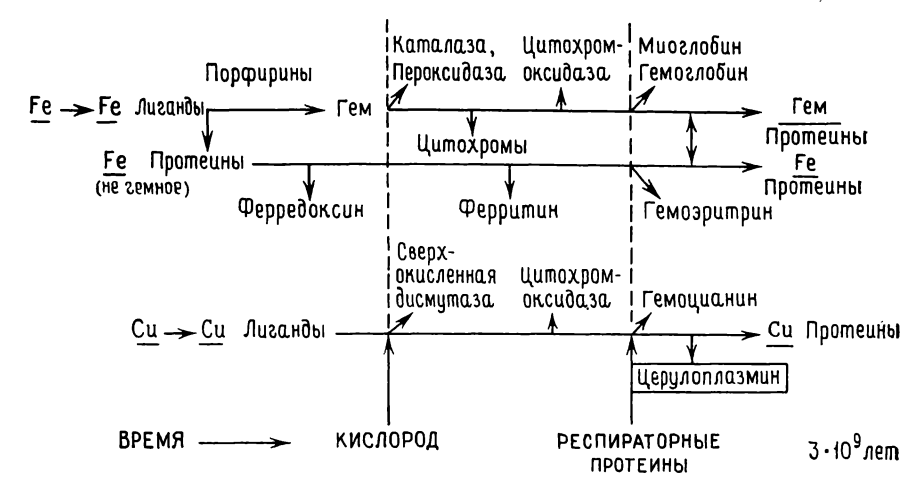


Рис. 5.1. Эволюция меди и железа в протеинах [30].

ры. Вместе с тем доминирующая роль меди в биологических системах определяется ее способностью стабилизировать серные радикалы.

Производство, использование и поступление в окружающую среду

Производство и использование. Магнитные гидротермальные месторождения, с которыми связано две трети мировых запасов меди, располагаются в районах Тихоокеанского кольца и в горных поясах Юго-Восточной Европы и Центральной Азии. Крупные месторождения меди известны также в Австралии и Сибири. За всю историю человечества добыто около 307 млн. т меди (табл. 5.1). Около 81% общего производства меди приходится

Таблица 5.1. Мировое производство меди (в млн. т) за исторический период [80]

Период, годы	Производство	Период, годы	Производство
До 1850	45	1941—1950	23,8
1850—1900	13	1951—1960	32,4
1901—1910	7,5	1961—1970	61,4
1911—1920	11,3	1971—1980	82,5
1921—1930	13,5	Всего	306,7
1931—1940	16,3		

на двадцатое столетие, а около 27% — на последнее десятилетие (табл. 5.1).

Ковкость, тягучесть, хорошие тепло- и электропроводность, коррозионная стойкость, способность к образованию сплавов и красивый внешний вид обусловливают широкое применение меди в электротехнической, строительной и автомобильной промышленности, при производстве оборудования для водопроводных сетей. С этим связано высокое и относительно стабильное потребление меди в течение последнего десятилетия (табл. 5.2). Более 50% общего потребления меди в мире приходится на электротехническую промышленность (табл. 5.3), в частности она используется в производстве электронного и электрического оборудования, а также оборудования силовых электропередач.

Таблица 5.2. Потребление рафинированной меди в США и мировая добыча меди за 1970—1979 гг. (в млн. т) [80]

Год	Потребление в США	Мировая добыча	Год	Потребление в США	Мировая добыча
1970	1,86	6,03	1975	1,40	7,02
1971	1,84	6,03	1976	1,81	7,52
1972	2,03	6,66	1977	1,99	7,73
1973	2,21	7,17	1978	2,19	7,56
1974	1,99	7,32	1979	2,16	7,61

Таблица 5.3. Структура потребления рафинированной меди (в тыс. т) по областям применения [80]

Область применения	1970	1972	1974	1976	1978	1979
Прокат проволоки	1217,0	1387,5	1340,3	1240,0	1517,4	1500,0
Прокат латуни	600,5	606,6	609,2	531,6	619,2	610,2
Химическое производство	2,0	0,8	0,6	0,5	0,4	0,4
Вторичная плавка	6,4	9,0	8,3	6,8	7,5	6,3
Литейное дело	14,8	13,8	17,6	14,0	12,4	11,9
Прочие области применения	16,8	17,6	18,6	17,9	32,3	30,1
Всего	1857,5	2035,3	1994,6	1810,8	2189,2	2158,9

Широко используется медь в производстве теплообменников, электропроводки и обмотки в двигателях, трансформаторах и генераторах. Кроме того, медь и ее сплавы используются в различных строительных конструкциях и в производстве водопроводного оборудования (табл. 5.3). Использование меди для производства биоцидов за последнее десятилетие значительно снизилось.

Таблица 5.4. Глобальное поступление меди из природных источников [54]

Источник	Глобальная продукция, млн. т/год	Глобальное поступление меди, тыс. т
Ветровая пыль	500	12,0
Лесные пожары	36	0,3
Вулканический материал	10	3,6
Растительность	75	2,5
Морские соли, поднятые ветром	1000	0,08
Всего		18,5

Таблица 5.5. Глобальное поступление меди в 1975 г. из антропогенных источников [54]

Источник	Глобальное производство/потребление, млн. т/год	Поступление меди, тыс. т
Добыча	16	0,8
Первичное производство цветных металлов		
Медь	7,9	19,7
Свинец	4,0	0,29
Цинк	5,6	0,78
Вторичное производство цветных металлов	4,0	0,33
Производство стали и железа	1300	5,9
Промышленное применение меди	—	4,9
Сжигание угля	3100	4,7
Сжигание нефти и бензина	2800	0,74
Сжигание древесины	640	12,0
Сжигание отходов	1500	5,3
Производство фосфатных удобрений	118	0,6
Всего		56,04

Поступление в окружающую среду. Общее поступление меди в атмосферу составляет около 75 000 т/год, из которых от 5 до 13 тыс. т осаждается в океанах с атмосферными осадками и с сухими выпадениями [56]. Примерно 75% поступающей в атмосферу меди имеет антропогенное происхождение (табл. 5.4 и 5,5). Производство цветных металлов — главнейший источник поступления меди. Меньшее значение имеет поступление при сжигании древесины и производстве стали и железа. Важнейшим природным источником поступления меди в атмосферу яв-

Таблица 5.6. Глобальное антропогенное поступление меди в окружающую среду (в тыс. т) за исторический период [54]

Период, годы	Глобальное поступление меди	Процент от общего потребления меди
До 1850	319	0,709
1850—1900	92	0,708
1901—1910	53	0,707
1911—1920	80	0,708
1921—1930	96	0,711
1931—1940	116	0,712
1941—1950	169	0,710
1951—1960	230	0,710
1961—1970	435	0,708
1971—1980	585	0,709
Всего	2175	

Таблица 5.7. Ежегодное поступление меди на земную поверхность из различных источников [55, 56]

Источник	Глобальное производство/поступление, тыс. т	Поступление Cu в почвы, тыс. т
Производство удобрений	94	9,4
Летучая зола и отходы рудников	280	67
Городские сточные воды	5	4,7
Удаление осадка сточных вод		
Промышленные сточные воды	5	4,7
Всего		85,8

ляется ветровая пыль. Глобальное антропогенное поступление меди за последние 30 лет увеличилось более чем в 3 раза (табл. 5.6).

Главным источником поступления меди (75%) в почвы являются отходы рудников и летучая зола (табл. 5.7). Около 17 тыс. т меди, находящейся в различных отходах, ежегодно поступает в океаны [56]. Время пребывания меди в океанах колеблется от 1500 до 78 000 лет [55]. Различия в приведенных оценках обусловлены непостоянством содержаний меди в океанах.

Распределение и миграция в водных системах

Формы нахождения в природных водах. В водной среде медь может находиться в трех основных формах: взвешенной, коллоидной и растворенной. Последняя форма может включать сво-

бодные ионы меди и комплексные ее соединения с органическими и неорганическими лигандами. Формы нахождения меди во многом определяются физико-химическими, гидродинамическими и биологическими параметрами водной среды.

Взаимодействие с неорганическими и органическими лигандами. Медь образует комплексы с жесткими основаниями, такими, как карбонаты, нитраты, сульфаты, хлориды, аммиак и гидроксид (табл. 5.8). Нейтральные лиганды — этилендиамин,

Таблица 5.8. Константы устойчивости некоторых Cu^{2+}-неорганических комплексов [67]

Лиганд	Lg			
	β_1	β_2	β_3	β_4
OH^-	6,0[а]	14,3[б]	14,2[а]	
CO_3^{2-}	6,1[в]			
Cl^-	0,5[б]	0,3		
SO_4^{2-}	2,3[г]			
NH_3	5,8	10,7	14,7	17,6
HPO_4^{2-}	16,6			
SH^-			26,5	

Примечания. Литературные источники: [а][4]; [б][81]; [в][10]: [г][21].

аммиак и пиридин — образуют устойчивые комплексы с медью, которые являются типичными четырехкоординационными соединениями. При взаимодействии меди с серой возникают относительно устойчивые нерастворимые сульфиды ($K_{пр}=10^{-36,2}$). Являясь промежуточным акцептором между жесткими и мягкими кислотами, медь образует комплексы с лигандами, содержащими азот и серу. С гуминовыми веществами пресных вод связано более 90% находящейся в них меди, тогда как в морской воде — только 10% [46], что обусловлено замещением ее кальцием и магнием.

Шницер и Керндорф [65] для 11 химических элементов, в том числе и для меди, изучили зависимость между растворимостью их комплексов с фульвокислотами и изменением в растворе pH, концентраций ионов металлов и количества фульвокислот. Они установили: 1) если отношение содержаний фульвокислот к содержанию металлов больше 2, то формируются растворимые комплексы металлов с фульвокислотами; 2) при изменении pH в пределах 6—8 формируются нерастворимые комплексы Fe^{+3}, Cr^{+3}, Al^{+3}, Pb^{+2} и Cu^{+2} с фульвокислотами, что приводит к их накоплению в почвах, донных отложениях и водах (рис. 5.2). Константы устойчивости комплексов меди с гуминовым веществом в различных условиях выстраиваются в следующий ряд:

фульвокислоты почв < гуминовые кислоты почв < фульвокислоты торфа < гуминовые кислоты торфа < гуминовые вещества в морской воде < гуминовые вещества озер = гуминовые вещества рек < фульвокислоты морских донных отложений < < гуминовые кислоты морских донных отложений.

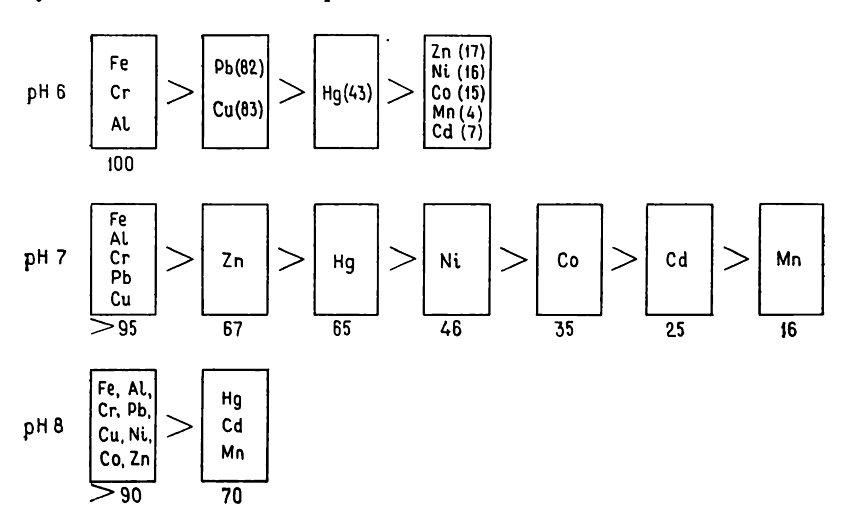


Рис. 5.2. Последовательность и доля осаждения (в процентах) ионов металлов с фульвокислотами при pH 6—8 [65].

Устойчивость гуминовых комплексов различных металлов, согласно ряду Ирвинга — Вильямса, следующая:

$$Mg < Ca < Cd \simeq Mn < Co < Zn \simeq Ni < Cu < Hg.$$

Способность меди к образованию разнообразных комплексов с органическим веществом различного генезиса следует учитывать при изучении ее форм нахождения.

Взаимодействие с твердыми частицами. Количество меди, связанной с твердыми частицами, может составлять 12—97% общего ее содержания в речных водах. Около $6{,}3 \cdot 10^6$ т меди ежегодно поступает с речным стоком в океан, из них: 1% — в растворенной форме; 85% — с твердыми кристаллическими частицами; около 6% — в форме, связанной с гидроокислами; 4,5% — в форме, связанной с органическим веществом; 3,5% — в виде форм, адсорбированных взвешенными частицами.

Перенос в природных водах. Основываясь на данных 8-летних исследований (1970—1978 гг.) распределения и миграции тяжелых металлов в реке Рур, Имхоф и др. [37] показали, что: 1) содержания меди в воде слабо варьируют с изменением расхода воды и 2) существующие вариации не зависят от места от-

бора проб по течению реки. Незначительные вариации содержания были связаны с влиянием неточечных источников поступления меди в реку. Около 65—81% меди находилось в растворенном состоянии, что также снижает флуктуацию содержаний. Отношение растворенных форм к общей концентрации металлов является важным показателем в оценке их переноса в поверхностных водах.

В реке Оттава [63] около 34% Cu^{2+} было связано с твердыми взвешенными частицами (>0,45 мкм), 48% — с частицами размером <0,45 мкм и молекулярным весом (МВ) порядка 45 000, а оставшаяся часть — с фракцией, имевшей МВ<1400, при этом существенную роль в их составе играли органические соединения. В эстуарных и прибрежных водах до 40—60% общего количества меди было связано с органическими и неорганическими коллоидами [7].

Содержащие медь лиганды как техногенного, так и природного происхождения были обнаружены во взвешенных твердых частицах в поверхностных и глубинных водах Северной Атлантики и Тихого океана [39]. Очень высокие содержания меди в районах Северной Атлантики предположительно объясняются техногенным влиянием и, возможно, природным поступлением.

Эстуарии считаются зонами интенсивной аккумуляции металлов. При изучении эстуария реки Святого Лаврентия было установлено, что 24% поступающей с ее водами меди осаждалось в его пределах [9]. Однако периодическое взмучивание донных отложений способствует выносу меди за пределы эстуария в результате процессов смешения речных и морских вод.

Поведение в донных отложениях. *Сорбция и десорбция.* Интенсивная сорбция меди обусловливает ее высокие содержания в донных отложениях (табл. 5.9). Темпы сорбции зависят от присутствия глинистых частиц, лигандов, гуминовых кислот, железомарганцевых оксидов, pH и ряда других связывающих медь катионов. Так, в озере Онтарио вся медь в донных отложениях была связана с гуминовыми кислотами [57]. В реках Ямаска и Святого Франка (Канада) значительная доля меди в твердых частицах ассоциировалась с органическим веществом [76], при этом органические формы составляли соответственно 31 и 52%, прочно связанные неизвлекаемые фракции — 41 и 22%, связанные с железомарганцевыми оксидами — 20 и 12%, карбонатные — 8 и 14%, способные к ионному обмену — 1,0 и 1,2%. Эти значения отличаются от данных для Амазонки и Юкона, в которых органическая медь составляла 8—15%, а прочно связанная неизвлекаемая фракция — 74—84% [33]. Уилли и Фицджеральд [88] показали, что около 27% органически связанной меди находилось в крупнозернистых фракциях донных отложений (⩾63 мкм) и 62% — в более тонких. Содержание меди в эстуа-

рии реки Святого Лаврентия уменьшалось в сторону моря, коррелируя с интенсивностью осаждения обломочного материала и образованием железомарганцевых оксидов.

Десорбция меди из донных отложений зависит от pH, солености, присутствия природных и(или) синтетических хелатов.

Таблица 5.9. Общее содержание меди (в мг/кг сухого веса) в пресноводных и морских донных отложениях

Место отбора проб	Среднее (пределы колебаний)	Источник загрязнения	Литературный источник
Отложения рек и озер			
Озеро Кёр-д'Ален (США)	115 (90—150)	Добыча металлов	[48]
Природный водоток, шт. Монтана (США)	102 (16—590)	Заброшенные рудники	[60]
Залив Йеллоунайф (Канада)	350(20—1010)	Рудник по добыче золота	[52]
Река Иллинойс (США)	19 (1—82)	Промышленный и городской стоки	[47]
Рестронгет-Крик (Великобритания)	1830 (1350—2350)	Добыча металлов	[13]
Арктические озера (Канада)	39 (7—62)	Природный	[53]
Морские отложения			
Средиземное море (Ливан)	21 (2—195)	Местная промышленность	[67]
Континентальный шельф (юго-восток США)	⩽2	Природный	[11]
Прибрежные воды, Северное море (Великобритания)	8 (2—49)	Природный, различная промышленность	[75]
Эстуарий реки Святого Лаврентия (Канада)	19 (3—76)	Природный	[44]
Бухта Лос-Анджелес (США)	99 (39—148)	Различная промышленность	[28]
Балтийское море	—(1—283)	То же	[17]
Сёрфьорд (Норвегия)	2400 (210—12 000)	Добыча и выплавка металлов	[68]

Бэнет и др. [5] показали, что медь растворяется даже при относительно низких концентрациях поверхностно-активного вещества, используемого в детергентах. Есть данные, показывающие, что снижение десорбции различных химических элементов из морских донных отложений имеет следующий порядок [82]:

$$Cd > Zn > Mn > Ni > Co > Cu > Cr.$$

Данные о десорбции свинца и железа отсутствуют.

Уровни содержания в водных системах

Вода, атмосферные осадки и донные отложения. Содержание растворимых форм меди в незагрязненных пресных водах обычно колеблется от 0,5 до 1,0 мкг/л, возрастая до 2 мкг/л в городских районах. Значительно более высокие содержания (500—2000 мкг/л) характерны для горнорудных районов, а также в периоды половодий [75]. Для морских акваторий отмечается постепенное убывание содержаний меди от прибрежных районов в сторону открытого моря. Например, в эстуарии Рейна содержание растворимой меди достигает 15 мкг/л, уменьшаясь до 2 мкг/л в проливе Ла-Манш [25]. В Средиземном и Балтийском морях содержание растворимой меди составляет 1—5 мкг/л, что отражает существенную антропогенную нагрузку на их экосистемы. В то же время в открытой акватории Мирового океана оно не превышает 2 мкг/л.

Содержание меди в атмосферных осадках весьма значительно. Так, над территориями Бельгии и Флоренции (Италия) средние содержания этого металла в атмосферных осадках составляют соответственно 10—116 и 3—23 мкг/л [41, 42]. В атмосферных осадках над озером Мичиган содержание меди достигает 3—5 мкг/л, причем до 2,4—4,8 мкг/л было отнесено на счет сжигания угля [87, 26].

Повышенное содержание меди (⩾1000 мг/кг сухого веса) в донных отложениях часто связано с влиянием сточных вод рудников (табл. 5.9). Несмотря на то что в зонах влияния других промышленных источников загрязнения содержания меди могут достигать 500 мг/кг и более, они, как правило, не превышают 250 мг/кг. Незагрязненные морские и пресноводные донные отложения обычно содержат меди не более 20 мг/кг (табл. 5.9).

Водные растения. Содержание меди в прикрепленных видах водорослей из загрязненных водных объектов составляет в среднем 10—100 мг/кг сухого веса. Однако ее содержание в *Ascophyllum nodosum*, отобранных из загрязненной части Тронхеймсфьорда (Норвегия), достигает 166 мг/кг, тогда как в контрольных районах содержание меди составляет 6 мг/кг [34]. В смешанной популяции бентосных водорослей на протяжении 150-километрового отрезка реки Неккар (ФРГ) уровни содержания меди изменялись от 120 до 335 мг/кг [6], а в прикрепленных хлорофитах из прибрежной части Аравийского моря (Индия) в зоне влияния различных источников загрязнения они колебались от 7 до 80 мг/кг [1]. В неприкрепленных нитчатых водорослях из реки Уэлш в зоне влияния плавильного завода уровни содержания меди достигают 660 мг/кг против 140 мг/кг в контрольном районе [77].

Фактор концентрирования (ФК) меди ниже аналогичных коэффициентов, известных для большинства других металлов, в том числе для ртути, кадмия, свинца, цинка, никеля. Возрастая в зонах интенсивного загрязнения, факторы концентрирования могут изменяться от $0{,}1 \cdot 10^3$ до $\geqslant 1 \cdot 10^5$ как в морских, так и в пресноводных растениях, что во многом зависит от их видовой принадлежности. Например, в реке Рур (ФРГ) средние значения ФК для *Nuphar luteum* (семенные растения) и *Hygroamblystegium* sp. (бриофиты) были соответственно 78 и 2800 [22].

Темпы поглощения меди водными растениями зависят от ее первоначального содержания в среде обитания. Хотя сорбция в значительной степени осуществляется в присутствии Na^+ и Mg^{2+}, интенсивность поглощения существенно ингибируется ионами H^+. Кроме того, она во многом зависит от вида растений, что и приводит к различным содержаниям в них меди. Отметим, что медь способствует увеличению проницаемости клеточных оболочек в водных растениях, что повышает их чувствительность к воздействию других металлов.

Беспозвоночные. В мягких тканях беспозвоночных из загрязненных рек и озер содержание меди колеблется в пределах 5—200 мг/кг сухого веса. Например, в мышцах *Anodonta anatina* из реки Темза (Великобритания) обнаружено меди 21—103 мг/кг [45]. Содержания меди в травоядных, всеядных и плотоядных беспозвоночных из водотоков промышленных районов США (шт. Висконсин) достигали в среднем 13,7, 70,9 и 30,5 мг/кг соответственно [2]. Медь, как свидетельствуют некоторые полевые исследования, не аккумулируется в цепи питания. Например, при изучении распределения сульфата меди, добавленного в ирригационный канал в Калифорнии (США), установлено, что его содержание в воде, донных отложениях и сосудистых водорослях составляет соответственно $\leqslant 0{,}010$, 30—60 и 35 мг/кг сухого веса [31], а содержание в моллюсках *Corbicula* sp. в среднем равно только 13 мг/кг.

Уровни содержания меди в морских беспозвоночных часто более высокие, нежели в пресноводных. Тем не менее как в водных объектах суши, так и в море медь не накапливается в цепи питания. Самые высокие содержания меди в морских беспозвоночных наблюдались в Бристольском заливе и эстуарии реки Северн (Великобритания). Там максимальные содержания меди в мягких тканях моллюска *Nucella lapillus* достигали 1750 мг/кг сухого веса [72], а в устрице *Crassostrea gigas* — 6480 мг/кг [12]. В то же время ракообразные и моллюски из различных районов Европы и Северной Америки содержали меди $\leqslant 60$ мг/кг.

Максимальные содержания меди характерны главным образом для внутренних органов беспозвоночных, что, возможно, отражает присутствие металлсодержащих протеинов в этих тканях. Однако, например, в усоногом рачке *Balanus balanoides* связь меди с металлотионеинами не отмечена [62]. Айрленд и Вутон [38] сообщают об уровнях содержания меди в пищеварительной железе/гонадах и во всем теле морских гастропод *Thais lapillus* из прибрежных вод Уэльса, достигавших 554 и 61 мг/кг соответственно. Содержания во внутренностях креветки и кальмара из Мексиканского залива были в 2—7 раз выше, чем в мышцах [35]. В гастроподах *Helix aspersa* и *Littorina littorea* (во всех тканях) содержания меди были относительно низкие [20, 38].

Темпы поглощения меди планктонными беспозвоночными зависят главным образом от ее концентрации в воде, а для бентосных видов они отражают уровни содержания в донных отложениях. В зависимости от вида беспозвоночного низкие температуры среды могут уменьшать темпы поглощения. Кроме того, поглощение меди зависит от солености и присутствия других металлов в растворе. Несмотря на многочисленные отклонения, концентрации меди в беспозвоночных, как правило, увеличиваются с возрастом и размером особей, но, как установлено для моллюска *Choromytilus meridionalis*, они не зависят от пола [85].

Рыбы. Содержание меди в морских рыбах обычно более высокое, чем в пресноводных видах, что также является следствием повышенной биоактивности $CuCl_2$. В загрязненных пресноводных системах максимальное содержание меди в мышцах рыб редко превышает 1 мг/кг сырого веса. Хотя в мышечной ткани рыб из загрязненных морских вод оно, как правило, достигает 0,5—2,0 мг/кг, чрезвычайно сильное загрязнение среды обитания может приводить к концентрации до 3—6 мг/кг. Поскольку содержание меди в мышечной ткани незначительно, этот металл не представляет опасности для большинства рыб, даже если вода сильно загрязнена.

Известно не много работ о распределении меди в цепи питания. Так, сообщается, что в воде, донных отложениях и водорослях из Средиземного моря (побережье Израиля) содержания общей меди в среднем достигают соответственно 3,7 мкг/л, 1,6 и 5,4 мг/кг сухого веса [64], в то время как в 12 наиболее распространенных видах рыб — 3,8 мг/кг сухого веса. Факторы концентрирования по отношению к воде и донным отложениям составляли соответственно 1000 и 2,4. В другом случае [50] содержания меди в воде и донных отложениях двух водоемов, обработанных сульфатом меди, были соответственно 15 мкг/л и

28 мг/кг, а в четырех видах водных растений — 16—34 мг/кг сухого веса, уменьшаясь до 0,6 мг/кг в рыбе-луне.

Содержание меди в печени речного угря, мерланга и речной камбалы из эстуария Медуэй (Великобритания) в 5—60 раз больше, чем в мышцах [80]. Аналогичные данные получены для плотвы и карася обыкновенного из водоемов Центральной Европы [24] и балтийской камбалы [83]. Хотя стенки кишок также являются важным местом аккумуляции меди в организмах рыб, ее концентрации в коже и жабрах близки к наблюдаемым в мышцах. У некоторых рыб в яичниках аккумулируется значительно больше меди, чем в семенниках.

Медь поступает в организмы рыб главным образом с пищей, а не с водой, поэтому уровни ее содержания не могут реально отражать степень загрязнения вод. Темпы поглощения меди находятся в обратной зависимости от присутствия в воде хелатов и неорганических ионов и в прямой — от времени воздействия и концентрации. Хотя уровни содержания в мышечной ткани часто снижаются с возрастом и увеличением размеров рыб, отмечена существенная положительная корреляция между концентрацией меди в печени щуки обыкновенной и возрастом последней. Это свидетельствует о том, что для оценки влияния меди на организм рыб более эффективно изучение ее распределения в печени, нежели в мышцах.

Токсичность

Водные растения. Медь — высокотоксичный металл для большинства водных растений. Ингибирование их роста наблюдается, как правило, при концентрациях $\leqslant$0,1 мг/л независимо от условий тестирования и вида растений. При содержаниях меди 0,003—0,03 мг/л отмечается уменьшение потребления углекислоты и кремневой кислоты. Ртуть — единственный металл, который для водных растений более токсичен, чем медь.

Сублетальный эффект медной интоксикации проявляется в начальной потере калия, что связано с увеличением проницаемости клеток (рис. 5.3). Это может приводить к уменьшению выделения кислорода и ассимиляции углерода, т. е. к снижению интенсивности фотосинтеза. Более того, при содержаниях меди ниже 0,05 мг/л отмечается уменьшение объема клеток, содержаний азота и углерода, а также темпов поглощения кремневой кислоты. Овернелл [59], изучая воздействие меди на 7 видов морских водорослей, установил, что при постоянной концентрации меди отмечается десятикратное различие в степени ингибирования интенсивности фотосинтеза разными видами. В *Chlorella* и, по-видимому, в других видах медь затрудняет перенос электронов в фотосинтезирующей системе [18]. Сине-зеленые во-

доросли особенно чувствительны к воздействию меди, следствием чего является ухудшение азотной фиксации.

Присутствие в воде комплексообразующих агентов значительно снижает токсичность меди. Эти агенты образуются при разложении веществ, хотя большинство видов водорослей также выделяют комплексообразующие лиганды, которые регулируют содержание меди в водной среде. Кроме того, поскольку при низких значениях pH в воде увеличивается количество свободных ионов, токсичность меди выше в кислых водах, нежели в щелочных. При совместном действии меди и свинца, меди и кадмия отмечается антагонизм в их влиянии на растения, а в случае действия меди и никеля характерен синергизм. Последний также имеет место при совместном действии Cu и F, Cu и Mn, Cu и Zn.

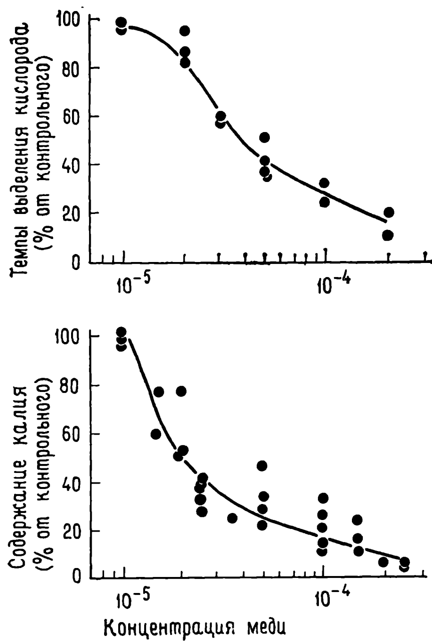


Рис. 5.3. Влияние Cu^{2+} на интенсивность выделения кислорода и на содержание калия в клетках *Dunaliella tertiolecta* [58].

Многие виды водорослей могут приспосабливаться к высоким уровням содержания меди в воде, накапливая в период роста и деления до 600 мг/кг сухого веса [73]. Это приводит к увеличению накопления меди в цепи питания в загрязненных водных системах. Эрнст [29] не обнаружил специфических ферментов во мхах и высших растениях, устойчивых к влиянию меди. Он предполагает, что степень устойчивости растений зависит от присутствия комплексообразующих агентов, не являющихся органическими кислотами. В то же время некоторые виды растений могут продуцировать металлотионеин (связанный с металлами протеин), способствующий детоксикации.

Беспозвоночные. Медь остротоксична для большинства пресноводных и морских беспозвоночных. В определенных условиях летальные концентрации, при которых погибает 50% особей, находятся в пределах 0,006 — ⩾225,0 мг/л, хотя, как правило, они менее 0,5 мг/л. Токсичность меди выше в пресноводных системах, нежели в морских, что отражает относительную долю токсичных свободных ионов в воде.

Токсичность меди во многом определяется жесткостью воды. Например, для олигохет *Tubifex tubifex* значения LC_{50} увеличиваются в 150 раз при возрастании содержаний $CaCO_3$ с 0,1 до 261 мг/л [14]. Токсичность меди для *Daphnia magna* зависит от активности катионов Cu^{2+}, $CuOH^+$ и $Cu_2(OH)_2^{2+}$ при широких вариациях содержаний общей меди, растворенной меди и неорганических хелатов [3]. Колебания солености в пределах 10—30‰ могут не оказывать существенного влияния на доступность Cu^{2+} для беспозвоночных. Хотя высокая буферная емкость морской воды поддерживает pH среды выше нейтрального, токсичность меди часто возрастает при низких значениях pH и солености ($\leqslant$5‰) вследствие возрастания доли свободных ионов металла.

Присутствие органических хелатов в водном растворе заметно увеличивает выживаемость организмов. При концентрации меди 0,020 мг/л смертность эмбрионов тихоокеанской устрицы *Crassostrea gigas* превышает 97% [40.] Однако добавление гуминовых веществ или этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТК) снижает смертность до 10,8 и 1,4% соответственно. Кроме того, медь сорбируется из раствора песком, что также уменьшает ее количество, доступное для подопытных организмов.

Некоторые виды беспозвоночных могут адаптироваться к высоким концентрациям меди. Браун [15] сообщает, что LC_{50} (48 ч) для изопод *Asellus meridianus* из сильно загрязненных рек была 2,5 мг/л, а для особей из менее загрязненных — 1,2 мг/л. В отличие от других беспозвоночных для изопод возрастание толерантности к воздействию меди не зависит от концентраций последней в окружающей водной среде. Для трех видов простейших, как показали Судо и Айба [74], средний предел ограничения существования увеличивался в 1,2—2,2 раза в течение 96-часовой ассимиляции меди.

В целом чувствительность беспозвоночных к меди находится в обратной зависимости от размера или возраста особи. А рацион питания и плотность популяции коррелируют непосредственно со значениями LC_{50}, что установлено для копепод *Acartia tonsa* [71]. Хотя в последнем случае авторы предполагают, что сублетальный эффект проявляется при слегка повышенных концентрациях меди, способность диких популяций к адаптации, возможно, снижает такой эффект. Сосновский и Джентайл [70] пришли к выводу, что значения LC_{50} для диких популяций более изменчивы, чем для чистых культур. Хотя разнообразие питания в природных условиях, возможно, определяет эту изменчивость, токсичность меди зависит также от генетической линии исследуемого организма.

Обработка полихеты *Eudistylia vancouveri* раствором, содержащим 0,010 мг Cu на 1 л вызывает укорачивание и утолщение пиннул жабр [89]. Кроме того, отмечаются утрата клеточной адгезии в жабрах и нарушение структуры клеток, что приводит к их некрозу и смерти. Воздействие меди на моллюска *Busycon canaliculatum* приводит к расширению эфферентных кровеносных синусов и кровеносных лакун в створках жабр [8]. Кроме того, отмечаются прогрессирующее опухание створок жабр, а также некрозы и разрушение эпителия жабр. Джордж и др. [32] предположили, что в устрицах *Ostrea edulis* может происходить компартментация меди при сублетальных ее уровнях. В заключение отметим, что токсичность меди уменьшается в результате ее поглощения из сыворотки крови зернистыми амебоцитами. Эти клетки могут содержать меди до 13 тыс. мг/кг.

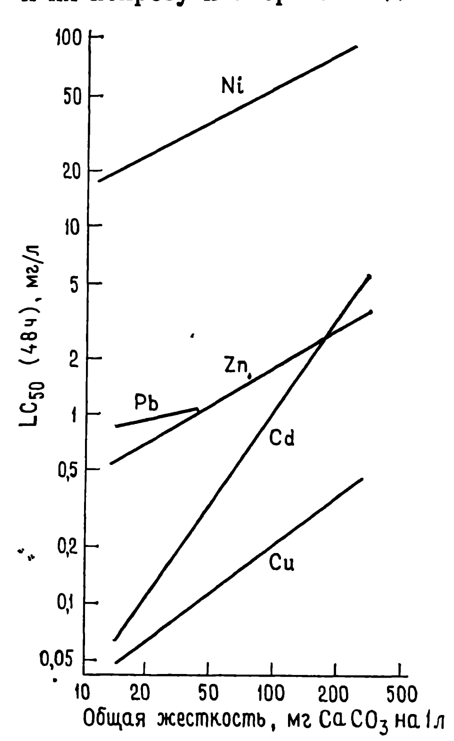


Рис. 5.4. Корреляция между общей жесткостью воды и значениями LC_{50} (48 ч) никеля, свинца, цинка, кадмия и меди для радужной форели [16].

Рыбы. Медь для пресноводных рыб обычно более токсична, чем другие тяжелые металлы, за исключением ртути (рис. 5.4). Значения ее LC_{50} в зависимости от условий среды колеблются, как правило, в пределах 0,017—1,0 мг/л. Однако необычно высокая жесткость воды может увеличивать LC_{50} (96 ч) до 3,0 мг/л. Высокая комплексообразующая способность соленой воды заметно снижает токсичность меди для морских рыб. Примерно 30% смертности особей фундулюса отмечено при воздействии 8,0 мг меди на литр в течение 96 ч [27].

Острая токсичность меди для пресноводных рыб существенно зависит от жесткости воды (рис. 5.4, 5,5). Ионная медь (Cu^{2+}) и ионизированные гидроксиды ($CuOH^+$ и $Cu_2OH_2^{2+}$) более токсичны, нежели другие соединения меди. При совместном их воздействии LC_{50} (96 ч) колеблется в пределах 0,00009—0,23 мг/л. При низкой жесткости воды (12 мг/л) начальная летальная кон-

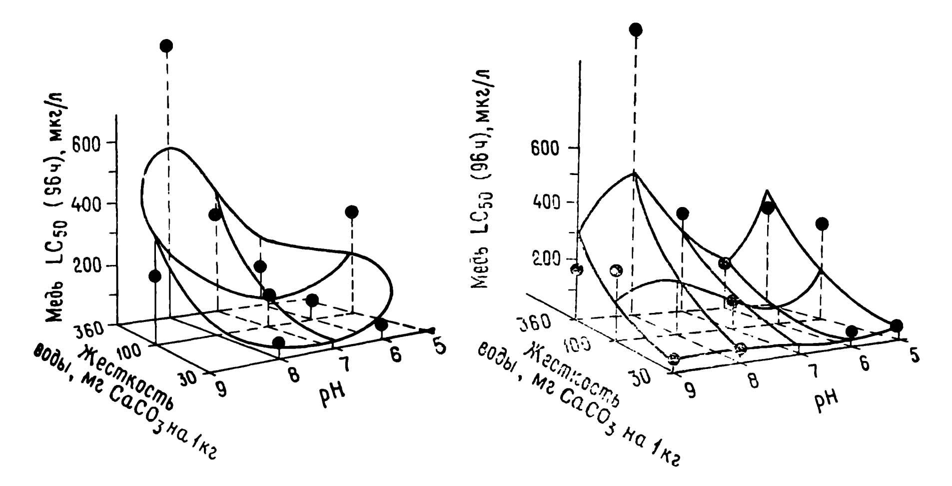


Рис. 5.5, *а*. Летальные концентрации растворенной меди для радужной форели при различных сочетаниях жесткости воды pH [36].

Рис. 5.5, *б*. Летальные концентрации растворенной меди для радужной форели при любых сочетаниях жесткости воды (от 30 до 360 мг/л) и pH (от 5 до 9) [36].

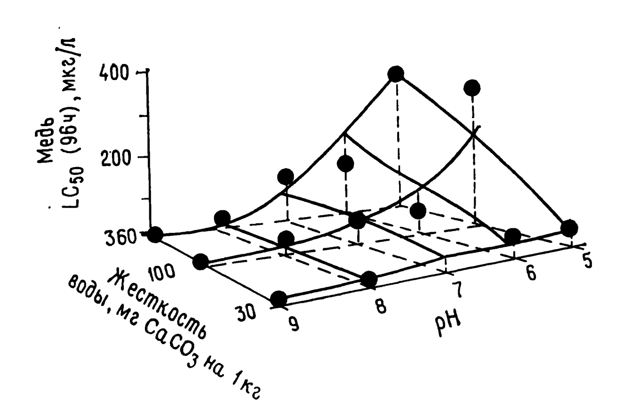


Рис. 5.5, *в*. Летальные концентрации при совместном действии ионной меди Cu^{2+}, $CuOH^{+}$ и $Cu_2OH_2^{2+}$ на радужную форель при любых сочетаниях жесткости воды (от 30 до 360 мг/л) и pH (от 5 до 9) [36].

центрация (НЛК) растворенной меди для радужной форели не зависит от изменения щелочности в пределах 10—50 мг/л [51]. Однако подобные изменения щелочности в жесткой воде (98 мг/л) приводят к увеличению значений НЛК в 1,8 раза. При совместном действии $Cu^{2+}/CuOH^{+}/Cu_2^{2+}$ и H^{+} на радужную форель отмечается антагонизм при pH$<$5,4, тогда как при

pH>5,4 характерен синергизм [51]. Последний отмечен также при совместном действии Cu/Cd/Zn, Cu/Zn, Cu/Zn/Ni, Cu/Zn/фенолов, Cu/фенолов и Cu/хлораминов/линейных алкилсульфонатов. Антагонизм имеет место при комплексировании меди с органическим веществом, сточными водами и $CaCO_3$.

Межвидовая изменчивость чувствительности к воздействию меди у рыб может отличаться в 30 раз при постоянных условиях опыта. Наиболее чувствительными видами являются гольян, гуппи и американский лещ [69, 61]. Новорожденные мальки лосося менее чувствительны к воздействию меди, чем верхоплавка и пестрятка [19]. В то же время мальки и пестрятки чавычи обладают одинаковой чувствительностью к воздействию меди. Акклиматизация радужной форели при увеличении периода воздействия меди, как правило, не была постоянной [23].

Хроническое воздействие сублетальных доз меди (0,02—0,2 мг/л) снижает выживаемость, рост и темпы воспроизводства различных видов рыб. В мягкой воде выживаемость и плодовитость икринок могут ингибироваться даже при таких низких концентрациях меди, как 0,004 мг/л. Более того, гематокрит у различных рыб увеличивается с ростом содержаний меди в окружающей среде. Потребление кислорода, pH крови и потребление энергии также могут увеличиваться, в то время как интенсивность питания (прожорливость) может снижаться [84, 43]. Сублетальное воздействие меди приводит также к нарушению поведенческих функций — способности ориентироваться и маскироваться, что может отчасти являться отражением депрессии обонятельной реакции. Отмечены также значительные изменения при выборе рыбами предпочтительных для них температур обитания и солености. В случае попадания рыб в неблагоприятные для них условия может наблюдаться гибель отдельных особей.

Ионы меди осаждают секреции жабр, что приводит к смерти от асфиксии [78]. Имеет место также разрушение кроветворных тканей в филаментах жабр, что является следствием уменьшения окислительной активности. Некроз клеток почек, жировая дегенерация печени и кровоизлияния в мозг отмечаются при остром воздействии меди на рыб. Эйслер и Гарднер [27] обнаружили, что ядра подверженных воздействию клеток чешуйчатого эпителия оральной полости фундулюсов становятся пикнотичными и гиперхромативными. Было отмечено также увеличение количества делящихся клеток в дыхательном эпителии. Все эти изменения во многом аналогичны наблюдаемым при воздействии на рыб солей других металлов.

Человек. Медь не является остротоксичной для человека, что обусловлено ее промежуточным положением между жесткими и мягкими кислотами по характеру образования связей. Таким

образом, медь редко связывается с серосодержащими протеинами. Напротив, умеренная токсичность для водных животных обусловлена их способностью поглощать карбоксильные кислоты. В некоторых случаях дефицит меди в организме человека имитирует хроническую ее интоксикацию. Канцерогенные и мутагенные свойства меди не установлены.

Литература

1. *Agadi, V. V., N. B. Bhosle, and A. G. Untawale.* 1978. Metal concentration in some seaweeds of Goa (India). Botanica Marina 21: 247—250.
2. *Anderson, R. V.* 1977. Concentration of cadmium, copper, lead, and zinc in thirtyfive genera of freshwater macroinvertebrates from the Fox River, Illinois and Wisconsin. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 18: 345—349.
3. *Andrew, R. W., K. E. Biesinger, and G. E. Glass.* 1977. Effects of inorganic complexing on the toxicity of copper to *Daphnia magna*. Water Research 11: 309—315.
4. *Baes, C. F., Jr., and R. E., Mesmer.* 1976. The hydrolysis of cations. Wiley-Interscience, New York. 489 pp.
5. *Banat, K., U. Förstner, and G. Muller.* 1974. Experimental mobilization of metals from aquatic sediments by nitrilotriacetic acid. Chemical Geology 14: 199—207.
6. *Bartelt, van R.-D., and D. Förstner.* 1977. Schwermetalle im staugeregelten Neckaruntersuchungen and sedimenten, algen und wasserproben. Jber. Mitt. oberrhein. geol. Ver. 59: 247—263.
7. *Batley, G. E., and D. Gardner.* 1978. A study of copper, lead and cadmium speciation in some estuarine and coastal marine waters. Estuarine and Coastal Marine Science 7: 59—70.
8. *Betzer, S. B., and P. P. Yevich.* 1975. Copper toxicity in *Busycon canaliculatum* L. Biological Bulletin 148: 16—25.
9. *Bewers, J. M., and P. A. Yeats.* 1978. Trace metals in the waters of a partially mixed estuary. Estuarine and Coastal Marine Science 7: 147—162.
10. *Bilinski, H., R. Huston, and W. Stumm.* 1976. Determination of the stability constants of some hydroxo and carbonato complexes of Pb (II), Cu (II), Cd (II), and Zn (II) in dilute solutions by anodic stripping voltammetry and differential pulse polarography. Analytica Chimica Acta 84: 157.
11. *Bothner, M. H., P. J. Aruscavage, W. M. Ferrebee, and P. A. Baedecker.* 1980. Trace metal concentrations in sediment cores from the Continental Shelf off the south-eastern United States. Estuarine and Coastal Marine Science 10: 523—541.
12. *Boyden, C. R., and M. G. Romeril.* 1974. A trace metal problem in pond oyster culture. Marine Pollution Bulletin 5: 74—78.
13. *Boyden, C. R., S. R. Aston, and I. Thornton.* 1979. Tidal and seasonal variations of trace elements in two Cornish estuaries. Estuarine and Coastal Marine Science 9: 303—317.
14. *Brković-Popović, I., and M. Popović.* 1977. Effects of heavy metals on survival and respiration rate of tubificid worms: Part I. Effects on survival. Environmental Pollution 13: 65—72.
15. *Brown, B. E.* 1976. Observations on the tolerance of the isopod *Asellus meridianus* Rac. to copper and lead. Water Research 10: 555—569.
16. *Brown, V. M.* 1968. The calculation of the acute toxicity of mixtures of poisons to rainbow trout. Water Research 2: 723—733.

17. *Brügmann, L.,* 1981. Heavy metals in the Baltic Sea. Marine Pollution Bulletin. 12: 214—218.
18. *Cedeno-Maldonado, A., and J. A. Swader.* 1974. Studies on the mechanism of copper toxicity in *Chlorella.* Weed Science 22: 443—449.
19. *Chapman, G. A.* 1978. Toxicities of cadmium, copper and zinc to four juvenile stages of chinook salmon and steelhead. Transactions of the American Fisheries Society 107: 841—847.
20. *Coughtrey, P. J., and M. H. Martin.* 1976. The distribution of Pb, Zn, Cd, and Cu within the pulmonate mollusc *Helix aspersa* Müller. Oecologia 23: 315—322.
21. *Davies, W. G., R. J. Otter, and J. E. Prue.* 1957. The dissociation of copper sulphate in aqueous solution. Discussions of the Faraday Society 24: 103—107.
22. *Dietz, F.* 1973. The enrichment of heavy metals in submerged plants. In: *S. H. Jenkins* (Ed.), Advances in water pollution research. Pergamon Press, Oxford, pp. 53—62.
23. *Dixon, D. G., and J. B. Sprague.* 1981. Acclimation to copper by rainbow trout (*Salmo gairdneri*) — a modifying factor in toxicity. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science 238: 880—888.
24. *Drbal, K.* 1976. Relation between copper contents in fish tissues, in plankton and in pond waters. Zivocisna vyroba 21: 925—932.
25. *Duinker, J. C., and R. F. Nolting.* 1977. Dissolved and particulate trace metals in the Rhine estuary and the Southern Bight. Marine Pollution Bulletin 8: 65—71.
26. *Eisenreich, S. J.* 1980. Atmospheric input of trace metals to Lake Michigan, Water, Air, and Soil Pollution 13: 287—301.
27. *Eisler, R., and G. R. Gardner.* 1973. Acute toxicology to an estuarine teleost of mixtures of cadmium, copper, and zinc salts. Journal of Fish Biology 5: 131—142.
28. *Emerson, R. R., D. F. Soule, and M. Oguri.* 1976. Heavy metal concentrations in marine organisms and sediments collected near an industrial waste outfall. Proceedings of International Conference on Environmental Sensing and Assessment, Vol. 1, Las Vegas, Nevada, Sept. 14—19, 1975, pp. 1—5.
29. *Ernst, W. H. O.* 1975. Physiology of heavy metal resistance in plants. In: *T. C. Hutchinson* (ed.), Proceedings of 1st International Conference on Heavy Metals in the Environment, Vol. II, University of Toronto Institute for Environmental Studies, Toronto, Canada, pp. 121—136.
30. *Frieden, E.* 1979. Ceruloplasmin: The serum copper transport protein with oxidase activity. In: *J. O. Nriagu* (Ed.), Copper in the environment, Part 2, Health effects. Wiley, New York, pp. 242—284.
31. *Fuller, R. H., and R. C. Averett.* 1975. Evaluation of copper accumulation in part of the California aqueduct. Water Resources Bulletin 11: 946—952.
32. *George, S. G., B. J. S. Pirie, A. R. Cheyne, T. L. Coombs, and P. T. Grant.* 1978. Detoxication of metals by marine bivalves: An ultrastructural study of the compartmentation of copper and zinc in the oyster *Ostrea edulis.* Marine Biology 45: 147—165.
33. *Gibbs, R. J.* 1977. Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon Rivers. Geological Society of America Bulletin 88: 829—843.
34. *Haug, A., S. Melsom, and S. Omang.* 1974. Estimation of heavy metal pollution in two Norwegian fjord areas by analysis of the brown alga *Ascophyllum nodosum.* Environmental Pollution 7: 179—192.
35. *Horowitz, A., and B. J. Presley.* 1977. Trace metal concentrations and partitioning in zooplankton, neuston, and benthos from the south Texas outer continental shelf. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 5: 241—255.
36. *Howarth, R. S., and J. B. Sprague.* 1978. Copper lethality to rainbow trout in waters of various hardness and pH. Water Research 12: 455—462.

37. *Imhoff, K. R., P. Koppe, and F. Dietz.* 1980. Heavy metals in the Ruhr River and their budget in the catchment area. Progress in Water Technology 12: 735—749.
38. *Ireland, M. P., and R. J. Wootton.* 1977. Distribution of lead, zinc, copper, and manganese in the marine gastropods *Thais lapillus* and *Littorina littorea* around the coast of Wales. Environmental Pollution 12: 27—41.
39. *Jedwab, J.* 1979. Copper, zinc and lead minerals suspended in ocean waters. Geochimica et Cosmochimica Acta 43: 101—110.
40. *Knezovich, J. P., F. L. Harrison, and J. S. Tucker.* 1981. The influence of organic chelators on the toxicity of copper to embryos of the Pacific oyster, *Crassostrea gigas*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 10: 241—249.
41. *Kretzschmar, J. G., I. Delespaul, and Th. de Rijck.* 1980. Heavy metal levels in Belgium: a five year survey. The Science of the Total Environment 14: 85—97.
42. *Legittimo, P. C., G. Piccardi, and F. Pantani.* 1980. Cu, Pb, and Zn determination in rainwater by differential pulse anodic stripping voltammetry. Water, Air, and Soil Pollution 14: 345—441.
43. *Lett, P. F., G. J. Farmer, and F. W. H. Beamish.* 1976. Effect of copper on some aspects of the bioenergetics of rainbow trout (*Salmo gairdneti*). Journal of the Fisheries Research Board of Canada 33: 1335—1342.
44. *Loring, D. H.* 1978. Geochemistry of zinc, copper and lead in the sediments of the estuary and Gulf of St. Lawrence. Canadian Journal of Earth Sciences 15: 757—772.
45. *Manly, R., and W. O. George.* 1977. The occurrence of some heavy metals in populations of the freshwater mussel *Anodonta anatina* (L.) from the River Thames. Environmental Pollution 14: 139—153.
46. *Mantoura, F. R. C., A. Dickson, and J. P. Riley.* 1978. The complexation of metals with humic materials in natural waters. Estuarine and Coastal Marine Science 6: 387—408.
47. *Mathis, B. J., and T. F. Cummings.* 1973. Selected metals in sediments, water, and biota in the Illinois River. Journal Water Pollution Control Federation 45: 1573—1583.
48. *Maxfield, D., J. M. Rodriguez, M. Buettner, J. Davis, L. Forbes, R. Kovacs, W. Russel, L. Schultz, R. Smith, J. Stanton, and C. M. Wai.* 1974. Heavy metal content in the sediments of the southern part of the Coeur d'Alene lake. Environmental Pollution 6: 263—266.
49. *McFarlane, G. A., and W. G. Franzin.* 1980. An examination of Cd, Cu, and Hg concentrations in livers of northern pike, *Esox lucius*, and white sucker, *Catostomus commersoni*, from five lakes near a base metal smelter at Flin Flon, Manitoba. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 37: 1573—1578.
50. *McIntosh, A. W.* 1975. Fate of copper in ponds. Pesticides Monitoring Journal 8: 225—231.
51. *Miller, T. G., and W. C. Mackay.* 1980. The effects of hardness, alkalinity and pH of test water on the toxicity of copper to rainbow trout (*Salmo gairdneri*). Water Research 14: 129—133.
52. *Moore, J. W.*, 1979. Diversity and indicator species as measures of water pollution in a subarctic lake. Hydrobiologia 66: 73—80.
53. *Moore, J. W., V. A. Beaubien, and D. J. Sutherland.* 1979. Comparative effects of sediment and water contamination on benthic invertebrates in four lakes. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 23: 840—847.
54. *Nriagu, J. O.* 1979a. Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. Nature 279: 409—411.
55. *Nriagu, J. O.*, 1979b. The global copper cycle. In: *J. O. Nriagu* (Ed.), Copper in the environment, Part I, Ecological cycling. Wiley, New York, pp. 1—17.

56. *Nriagu, J. O.* 1979c. Copper in the atmosphere and precipitation. In: *J. O. Nriagu* (Ed.), Copper in the environment, Part I, Ecological cycling. Wiley, New York, pp. 43—75.
57. *Nriagu, J. O., and R. D. Coker.* 1980. Trace metals in humic and fulvic acids from Lake Ontario sediments. Environmental Science and Technology 4.
58. *Overnell, J.* 1975. The effect of heavy metals on photosynthesis and loss of cell potassium in two species of marine algae, *Dunaliella tertiolecta* and *Phaeodactylum tricornutum.* Marine Biology 29: 99—103.
59. *Overnell, J.* 1976. Inhibition of marine algal photosynthesis by heavy metals. Marine Biology 38: 335—342.
60. *Pagenkopf, G. K., and D. Cameron.* 1979. Deposition of trace metals in stream sediments. Water, Air, and Soil Pollution 11: 429—435.
61. *Pickering, Q. H., and C. Henderson.* 1966. The acute toxicity of some heavy metals to different species of warm-water fishes. Air and Water Pollution 10: 453—463.
62. *Rainbow, P. S., A. G. Scott, E. A. Wiggins, and R. W. Jackson.* 1980. Effect of chelating agents on the accumulation of cadmium by the barnacle *Semibalanus balanoides* and complexation of soluble Cd, Zn, and Cu. Marine Ecology-Progress Series 2: 143—152.
63. *Ramamoorthy, S., and D. J. Kushner.* 1975. Heavy metal binding components of river water. Journal of the Fisheries Research Board of Canada 32: 1755—1766.
64. *Roth, I., and H. Hornung.* 1977. Heavy metal concentrations in water, sediments and fish from Mediterranean coastal area, Israel. Environmental Science and Technology 11: 265—269.
65. *Schnitzer, M., and H. Kerndorff.* 1981. Reactions of fulvic acid with metal ions. Water, Air, and Soil Pollution 15: 97—108.
66. *Shiber, J. G.* 1980. Metal concentrations in marine sediments from Lebanon. Water, Air, and Soil Pollution 13: 35—43.
67. *Sillén, L. G., and A. E. Martell.* 1971. Stability constants of metal-ion complexes. Supplement No. 1. Special Publication No. 25, The Chemical Society, London, 865 pp.
68. *Skei, J. M., N. B. Price, S. E. Calvert, and H. Holtedahl.* 1972. The distribution of heavy metals in sediments of Sorfjord, West Norway. Water, Air, and Soil Pollution 1: 452—461.
69. *Smith, M. J., and A. G. Heath.* 1979. Acute toxicity of copper, chromate, zinc, and cyanide to freshwater fish: effect of different temperatures. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 22: 113—119.
70. *Sosnowski, S. L., and J. H. Gentile.* 1978. Toxicological comparison of natural and cultured populations of *Acartia tonsa* to cadmium, copper, and mercury. Journal of the Fisheries Research Board of Canada 35: 1366—1369.
71. *Sosnowski, S. L., D. J. Germond, and J. H. Gentile.* 1979. The effect of nutrition on the response of field populations of the calanoid copepod *Acartia tonsa* to copper. Water Research 13: 449—452.
72. *Stenner, R. D. and G. Nickless.* 1974. Absorption of cadmium, copper, and zinc by dog whelks in the Bristol Channel. Nature 247: 198—199.
73. *Stokes, P. M.* 1975. Adaptation of green algae to high levels of copper and nickel in aquatic environments. In: *T. C. Hutchinson* (Ed.), Proceedings of 1 st International Conference on Heavy Metals in the Environment, Vol. II, Universiy of Toronto Institute for Environmental Studies, Toronto, Canada, pp. 137—154.
74. *Sudo, R., and S. Aiba.* 1973. Effect of copper and hexavalent chromium on the specific growth rate of ciliata isolated from activated-sludge. Water Research 7: 1301—1307.
75. *Taylor, D.* 1979. The effect of discharges from three industrialized estuaries on the distribution of heavy metals in the coastal sediments of the North Sea. Estuarine and Coastal Marine Science 8: 387—393.

76. *Tessier, A., P. G. C. Campbell, and M. Bisson.* 1980. Trace metal speciation in the Yamaska and St. François Rivers (Quebec), Canadian Journal of Earth Sciences 17: 90—105.
77. *Trollope, D. R., and B. Evans.* 1976. Concentrations of copper, iron, lead, nickel, and zinc in freshwater algal blooms. Environmental Pollution 11: 109—116.
78. *Tsai, C.-F.* 1979. Survival, overturning and lethal exposure times for the pearl dace, *Semotilus margaritus* (Cope), exposed to copper solution. Comparative Biochemistry and Physiology 64C: 1—6.
79. *Tyler, P. A., and R. T. Buckney.* 1973. Pollution of a Tasmanian river by mine effluents. I. Chemical evidence, Internationale Revue der Gesamten Hydrobiologie 58: 873—883.
80. United States Minerals Yearbooks. 1911—1979. Bureau of Mines, US Department of the Interior, Washington, D. C.
81. *Vuceta, J., and J. J. Morgan.* 1977. Hydrolysis of Cu (II). Limnology and Oceanography 22: 742—746.
82. *Van der Weijden, C. H., M. J. H. L. Arnoldus, and C. J. Meurs.* 1977. Desorption of metals from suspended material in the Rhine estuary. Netherlands Journal of Sea Research 11: 130—145.
83. *Von Westernhagen, H., H. Rosenthal, V. Dethlefsen, W. Ernst, U. Harms, and P. D. Hansen.* 1981. Bioaccumulating substances and reproductive success in Baltic flounder *Platichthys flesus.* Aquatic Toxicology 1: 85—99.
84. *Waiwood, K. G., and F. W. H. Beamish.* 1978. Effects of copper, pH, and hardness on the critical swimming performance of rainbow trout (*Salmo gairdneri* Richardson), Water Research 12: 611—619.
85. *Watling, H. R., and R. J. Watling.* 1976. Trace metals in *Chromytilus meridionalis.* Marine Pollution Bulletin 7: 91—94.
86. *Wharfe, J. R., and W. L. F. van den Broek.* 1977. Heavy metals in macroinvertebrates and fish from the low Medway estuary, Kent. Marine Pollution Bulletin 8: 31—34.
87. *Wiener, J. G.* 1979. Aerial inputs of cadmium, copper, lead, and manganese into a freshwater pond in the vicinity of a coral-fired power plant, Water, Air, and Soil Pollution 12: 343—353.
88. *Willey, J. D., and R. A. Fitzgerald.* 1980. Trace metal geochemistry in sediments from the Miramichi estuary, New Brunswick. Canadian Journal of Earth Sciences 17: 254—265.
89. *Young, J. S., R. R. Adee, I. Piscopo, and R. L. Buschbom.* 1981. Effect of copper on the sabellid polychaete, *Eudistylia vancouveri.* II. Copper accumulation and tissue injury in the branchial crown. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 10: 87—104.

6. Свинец

Химические свойства

Свинец — элемент IV группы (C, Si, Ge, Sn и Pb) периодической системы, обладающий ярко выраженными металлическими свойствами. В отличие от углерода и кремния он не взаимодействует с подобными себе атомами, образует небольшое количество ковалентных связей и в своих соединениях может быть двух- и четырехвалентным. Как известно, элементы названной группы могут образовывать органические соединения. В частности, существуют алкильные и арильные соединения свинца. Один из них — тетраэтилсвинец — широко используется в качестве антидетонационных присадок к бензину. Неорганические соли свинца, за исключением его нитратов и ацетатов, плохо растворимы в воде.

По характеру взаимодействия с различными лигандами свинец классифицируется как промежуточный акцептор между жесткими и мягкими кислотами. Жесткий акцептор характеризуется низкими поляризуемостью и электроотрицательностью, большой положительной величиной заряда (высокое состояние окисления и небольшой радиус атома) и образованием ионных связей. Мягкому акцептору присущи обратные свойства, и он образует преимущественно ковалентные связи. По химическим свойствам свинец более сходен с двухвалентными щелочноземельными металлами, чем с остальными элементами его подгруппы. Исключение составляют слаборастворимые соли свинца: галоиды, гидроксиды, сульфаты и фосфаты. Свинец имеет сходство с кальцием в процессах отложения и ремобилизации последнего из скелетов организмов.

Производство, использование и поступление в окружающую среду

Производство и использование. Мировое производство свинца (как добыча, так и выплавка) было относительно высоким в течение всего нынешнего столетия. За 1900—1909 гг. оно со-

ставило $9{,}6\cdot10^6$ т, в 1960—1969 гг. повысилось до $27{,}7\cdot10^6$ т, в 1970 г. достигло $34{,}0\cdot10^6$ т и, вероятно, будет медленно возрастать в обозримом будущем.

Свинец является одним из давно известных человеку металлов. Со времен средневековья он используется для производства водопроводных труб, боеприпасов, красок, типографского сплава, припоя, как строительный материал и для литья. В настоящее время он широко применяется в производстве аккумуляторов, различных металлических изделий, химических препаратов и красителей (табл. 6.1).

Таблица 6.1. Потребление свинца (в тыс. т) в различных областях промышленности в США [72]

Промышленность	1960	1970	1974	1978	1979
Производство металлических изделий	336,1	319,4	289,6	221,9	237,3
Аккумуляторные батареи	326,1	539,5	774,4	879,3	814,3
Производство красителей	89,6	89,8	108,3	91,6	90,8
Производство химических препаратов	151,5	253,8	228,3	178,5	186,9
Другие области промышленности	30,1	37,1	47,0	61,4	28,9
Общее потребление	933,4	1239,6	1447,6	1432,7	1358,2

Производство аккумуляторов. Свинец используется преимущественно в кислотных аккумуляторах. В результате технических усовершенствований количество свинца, необходимое для производства одного аккумулятора, снижается. Кроме того, в последнее время достигнуты большие успехи в увеличении эксплуатационного срока и мощности аккумуляторных батарей. Тем не менее самое большое количество свинца используется при производстве аккумуляторов. Например, в США в 1979 г. оно составило около 60% общего его потребления в стране (табл. 6.1). Дальнейшее увеличение использования свинца связывается с ростом применения различных электромобилей. В странах Европы и Северной Америки существуют специальные программы, предусматривающие широкое применение движущихся и подъемных агрегатов, использующих в качестве источника питания электроаккумуляторы, что позволит сократить потребление бензина.

Производство изделий из свинца. Наиболее широко свинец используется в производстве боеприпасов и припоя; затем следует применение свинца для литья, производства свинцовых листов и т. п. Потребление свинца промышленностью боеприпасов с 1960 г. постоянно возрастает: в 1960 г. — 11,8%, в 1974 г. — 26,5%, в 1979 г. — 22,4% общего его количества. Не менее широко свинец используется для производства звукоизо-

Таблица 6.2. Мировое потребление свинца и его глобальное поступление в окружающую среду за историческое время [50]

Период, годы	Потребление Pb, млн. т	Глобальное поступление Pb, тыс. т
До 1850	55	2420
1850—1900	25	1100
1901—1910	10,7	471
1911—1920	11,2	493
1921—1930	14,2	1120
1931—1940	14,6	1639
1941—1950	14,9	1672
1951—1960	24	2694
1961—1970	33	3704
1971—1980	38	4265
Всего	241	19 578

Таблица 6.3. Ежегодное глобальное поступление свинца из природных источников [50]

Источник	Годовая продукция, млн. т*	Поступление Pb, тыс. т
Ветровая пыль	500(6—1100)	16(0,19—35)
Лесные пожары (зола)	36(2—200)	0,5(0,04—2,8)
Вулканогенные частицы	10(6,5—150)	6,4(4,2—96)
Растительность	75(75—1000)	1,6(1,6—21)
Морская соль, поднятая ветром	1000(300—2000)	0,02(0,01—0,05)
Всего		24,5

* Приведены наиболее характерные средние значения, встречающиеся в литературе; в скобках показаны пределы колебаний; общее поступление дано для наиболее реальных значений.

ляционных материалов, а высокая коррозионная стойкость обусловливает его применение в строительной промышленности. Антивибрационные свинцово-асбестовые прокладки применяются при строительстве различных зданий, расположенных в зоне интенсивного транспортного движения. Они также используются при монтаже и установке оборудования прачечных, вентиляционных систем и в тяжелой индустрии. Кроме того, свинец используется при производстве кабельных оболочек, разборных труб, кровельного материала, антикоррозионных контейнеров. Несмотря на то что применение свинца для производства различных видов покрытий снижается в большинстве промышленно

развитых стран, отмечается увеличение его экспорта в государства Среднего Востока.

Производство химических препаратов. Тетраэтилсвинец используется в качестве антидетонационных присадок к бензину. С 1972 г. отмечается снижение потребления свинца для приса-

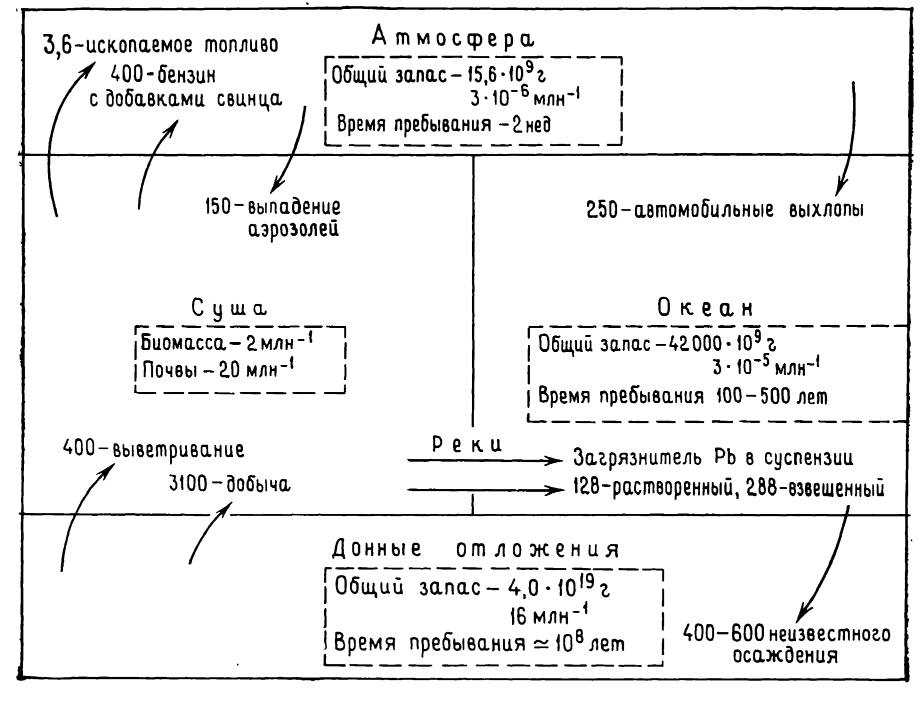


Рис. 6.1. Глобальный цикл свинца в окружающей среде (10^6 кг/год) [25].

док к топливу, что связано с ростом выпуска автомобилей, снабженных катализаторами и работающих на свободном от свинца бензине. Стеарат свинца применяется в производстве синтетических полимеров. Применение свинца для производства аккумуляторов и в качестве присадок к топливу составило в 1975 г. 75% общего его потреблени яв США.

Производство красителей. Использование свинца в производстве декоративных красок (свинцовые белила и цветные краски) заметно снижается, однако производство свинцового сурика и хромата свинца остается высоким вследствие их низкой стоимости и хороших антикоррозионных свойств.

Другие области применения. Свинец используется для утяжеления автомобильных колес, как корабельный балласт, для

производства различных сплавов и феррита свинца, используемого в качестве постоянного магнита в небольших электромоторах. Возрастает применение свинцово-фарфоровых эмалей для покрытия алюминия и экранов для защиты от радиации. Металлоорганические соединения свинца находят применение в производстве красок для покрытия днищ кораблей, в качестве добавок в технические масла, в производстве полиметановых пенных катализаторов, антибактериальных агентов и различных ядохимикатов.

Таблица 6.4. Глобальное поступление свинца в атмосферу в 1975 г. из различных антропогенных источников загрязнения [50]

Источник	Мировое производство/потребление, млн. т	Поступление Pb в атмосферу, тыс. т
Добыча цветных металлов	16	8,2
Первичное производство цветных металлов		
Медь	7,9	27
Свинец	4,0	31
Никель	0,8	2,5
Цинк	5,6	16
Вторичное производство цветных металлов	4,0	0,77
Производство железа и стали	1300	50
Промышленное применение	—	7,4
Сжигание угля	3100	14
Сжигание нефти и бензина	2800	273
Сжигание древесины	640	4,5
Сжигание отходов	1500	8,9
Производство фосфатных удобрений	118	0,05
Прочие источники	—	5,9
Всего		449

По степени рафинирования свинец разделяется на три сорта: протравленный, химический и обессеребренный свинец. Первый сорт свинца обладает наибольшей чистотой и используется в производстве красителей, кислотных аккумуляторов, тетраэтилсвинца. Второй сорт применяется в кабельной промышленности вследствие его хороших антикоррозионных и пластичных свойств. Обессеребренный свинец используется главным образом в строительстве.

Поступление в окружающую среду. Выбросы свинца в атмосферу резко увеличились в нынешнем столетии, достигнув в 1970-х годах $4265 \cdot 10^3$ т (табл. 6.2). Антропогенное поступление свинца значительно превышает природное (табл. 6.2 и 6.3). При сжигании нефти и бензина в окружающую среду поступает не менее 50% всего антропогенного выброса свинца, что является главной составляющей в глобальном цикле данного элемента

(рис. 6.1). Более того, автомобильные выхлопы дают около 50% общего неорганического свинца, поступающего в организм человека, что является следствием его высокой доли (75%) в этих выбросах. Другим важным источником антропогенного поступления свинца является выплавка цветных и черных металлов, в то время как основным природным источником его поступления является ветровая пыль (табл. 6.3 и 6.4).

Существенным источником поступления свинца в окружающую среду является горнодобывающая промышленность. В некоторых случаях содержания свинца в твердых отходах рудников могут достигать 20 000 мг/кг. Несмотря на то что это один из наиболее важных источников поступления свинца на земную поверхность, для морских и пресноводных систем большее значение имеет атмосферное поступление (рис. 6.1).

Распределение и миграция в водных системах

Формы нахождения в природных водах. Особенности распределения и миграции свинца в природных водах обусловливаются интенсивностью осаждения и комплексированием с органическими и неорганическими лигандами. Геохимическая подвижность свинца зависит от физико-химических свойств формирующихся комплексов.

Таблица 6.5. Константы устойчивости и произведения растворимости некоторых Pb-неорганических комплексов [66]

Константа устойчивости*					Произведение растворимости	
	lg				Осадок	Lg $K_{пр}$
Система	β_1	β_2	β_3	β_4		
PbCl	0,88	1,49	1,09	0,94	$Pb_3(PO_4)_2$	—42,10
PbOH	7,82	10,88	13,94	16,30	PbS	—28,15
					$Pb(OH)_2$	—19,52

* Интегральные константы устойчивости.

Связь с неорганическими и органическими лигандами. В результате гидролиза фосфатов и сульфидов свинца при pH>6 образуется $Pb(OH)^+$ (табл. 6.5), а при pH>10 — нерастворимый $Pb(OH)_2$. При pH 8,5 $Pb(OH)^+$ является главной формой только в том случае, если содержание хлоридов колеблется в пределах 350—56 200 мг/л [27]. В морской воде, содержащей Cl 20 000 мг/л [40], при pH 8,1—8,2 $Pb(OH)^+$ будет преобладать над хлоридными комплексами. Ион гидроксила, широко распространенный в природных водах, взаимодействуя с металлами,

изменяет их подвижность. Хотя Pb^{2+} и $Pb(OH)^+$ присутствуют в воде при pH 6 в равных концентрациях, при pH 8 доминирует $Pb(OH)^+$, который по своим сорбционным способностям заметно отличается от Pb^{2+}.

Свинец формирует довольно стабильные хелаты с органическими лигандами, содержащими донорские атомы S, N и O. Он участвует также в различных микробиологических процессах, при этом доступность свободных катионов для культивируемой среды бактерий выражается следующим рядом [56]:

$$Cd^{2+} \gg Cu^{2+} \gg Pb^{2+} > Hg^{2+}.$$

Связь с твердыми частицами. Уилсон [75], изучавший распределение металлов в речных водах мира, сообщает, что доля свинца, связанного с твердым взвешенным веществом, изменяется от 15 до 83% его валового содержания. Рамамурти и Кушнер [57] показали, что связывающие свинец компоненты в реке Оттава имеют размеры менее 0,45 мкм в диаметре. Существенная их часть была представлена органическими компонентами с молекулярным весом (МВ) более 45 000 и менее 1400, остальная же часть имела молекулярный вес $<45\,000 - >16\,000$ и $<16\,000 - >1400$. Данное исследование показывает также, что в воде из канала (принимающего сток с дорог и ручья, сильно загрязненного сточными водами) весь Pb^{2+} связан с компонентами, имеющими МВ<1400.

Физико-химические формы свинца в питьевой воде характеризуются практически полным отсутствием его свободных ионов. Существенная часть свинца связана с коллоидами (с гидроксидами железа и с органическими макромолекулами), что во многом обусловлено составом воды. Значительная часть свинца не является ионообменной.

Перенос в природных водах. Харт и Дейвис [28] изучали формы миграции свинца в австралийской реке Яррах и в ее эстуарии. В речной воде около 45% общего количества свинца было связано со взвешенными формами. Это значение ниже наблюдаемых для других изученных рек, например Саскуэханны (США) [46] и Рейна (ФРГ) [16], где доля взвешенных форм свинца составляла 47—72% его валового содержания. Расчеты показывают, что среди ионообменных форм свинца около 80% составляет $PbCO_3$, а оставшаяся часть приходится на Pb^{2+} и $Pb(OH)^+$. Органические комплексы свинца становятся более значимыми при концентрациях лигандов более 10^{-6} моль. В водах эстуария реки Яррах 69% свинца было связано со взвешенными формами, причем около 54% находилось в ионообменной форме. Как в речной, так и в эстуарной воде диализуемый свинец был в равном отношении к ионообменному. Органическое вещество при концентрациях более 10^{-5} моль (около 5 мг/л) не

оказывает существенного влияния на миграционные формы свинца. Данные Харта и Дейвиса [28] показывают также, что при впадении речной воды в эстуарий содержания свинца возрастают. Это обусловлено увеличением содержания взвешенных частиц в эстуарии в результате взмучивани донных отложений, атмосферных выпадений и стока с территории города. Между содержаниями валового и прочно связанного свинца (взвешенная форма + хелатные формы в фильтрате) была обнаружена высокая линейная корреляция. Возможной ее причиной является поступление свинца в виде связанных компонентов (не диссоциирующих в водной фазе).

Аналогичные результаты были получены при изучении сезонной динамики распределения микроэлементов во взвешенных частицах, фильтрате и придонных водах, а также в донных отложениях двух эстуариев Корниш [7]. При низких уровнях воды 58% свинца в придонных водах было связано со взвешенными частицами, а остальная часть приходилась на другие формы. Возможной причиной высокого содержания взвешенных форм свинца является их поступление с поверхностным дождевым стоком.

Поведение в донных отложениях. *Сорбция и десорбция.* Интенсивность сорбции свинца речными отложениями зависит от особенностей их гранулометрического состава и содержания органического вещества. При отсутствии растворимых комплексообразующих форм свинец практически полностью сорбируется и осаждается при $pH > 6{,}0$. В кислой среде гуминовые кислоты сорбируют свинец более интенсивно, нежели глинистые частицы. Обратный процесс отмечается при $pH \geqslant 6{,}5$, когда формируются Pb-гуминовые растворимые комплексы. Однако и в этом случае глинистые частицы могут конкурировать с растворимыми Pb-гуминовыми комплексами и связывать свинец с твердой фазой.

Около 5—10% свинца в донных отложениях озера Онтарио было связано с органическим веществом, и особенно с гуминовыми кислотами [51]. Гуминовые и фульвокислоты составляли 9 и 1—4% всего органического вещества соответственно. Коэффициент распределения (т. е. отношение концентрации свинца, связанного с гуминовыми кислотами, к его содержанию в целом для донных отложений) для гуминовых кислот равен 1,4—3,0. Порядок аналогичных коэффициентов распределения, полученных для некоторых металлов, не всегда соотносится со значениями констант устойчивости металлогуминовых комплексов и интенсивностью абсорбции металлов гуминовыми кислотами. Тем не менее имеющиеся данные показывают, что значительная часть свинца связана с гуминовыми кислотами, играющими большую роль в процессах сорбции этого элемента из водной толщи. По данным Рамамурти и Раста [58], примерное соотно-

шение интенсивности десорбции свинца из речных отложений хлоридами и НТК составляло 1 : 10, что соответствует константам устойчивости PbCl и Pb-НТК, равным соответственно $10^{1,73}$ и $10^{11,47}$.

Трансформация в водных системах

Вследствие относительной слабости связей Pb—C органические соединения свинца менее стабильны, нежели аналогичные соединения более легких членов (углерода и кремния) IV группы периодической системы элементов. Природа и количество органических групп определяют стабильность соединения. В целом арилсоединения свинца более стабильны, чем алкилированные, и их стабильность увеличивается с ростом количества органических групп.

Диметилсвинец диспропорционирует необратимо:

$$2(CH_3)_2PbX_2 \longrightarrow (CH_3)_3PbX + PbX_2 + CH_3X\ldots \quad (1)$$

Стехиометрия данного уравнения не зависит от типа или концентрации добавленной соли. Это реакция первого порядка, усиливающаяся с увеличением содержания соли; последовательность усиливающего влияния анионов (X^-) на скорость реакции (1) такова: ацетаты, перхлораты, нитраты, хлориды, нитриты, бромиды, сульфоцианиды, иодиды.

$(CH_3)_3PbX$ диспропорционирует медленно следующим образом:

$$3(CH_3)_3PbX \longrightarrow 2(CH_3)_4Pb + PbX_2 + CH_3X\ldots \quad (2)$$

Влияние названных выше анионов на реакцию (2) менее значительно, чем на реакцию (1).

Биометилирование Pb^{2+} (например, ацетата свинца) анаэробными культурами бактерий приводит к образованию тетраметилсвинца (Me_4Pb), что наблюдалось Шмидтом и Хубером [61]. Скорость образования в опыте была около 2,5 мкг свинца в день. Биометилирование осуществляется в следующих условиях: 1) при значимых содержаниях Pb^{2+} (1—10 мкг/мл); 2) при низких концентрациях сернистых соединений, исключающих осаждение свинца в виде PbS; 3) при возрасте прививочного материала (бактерий) не более 6—7 нед. Добавление солей триметилсвинца в анаэробную среду (бактерии с поверхности озера или из анаэробных отложений) увеличивает интенсивность реакции, продуцирующей меньше Pb^{2+} и больше Me_4Pb, чем ожидалось, исходя их стехиометрического уравнения (2). Тетраметилсвинец может образовываться при инкубации бактерий на свинецсодержащих донных отложениях. Добавление солей Me_3Pb^+ и нитрата или хлорида свинца увеличивает количество

образующегося тетраметилсвинца. В то же время чистые виды изолированных бактерий не могут метилировать соли PbX_2.

Известны исследования, показывающие невозможность микробиогенного метилирования свинца в анаэробных донных отложениях и объясняющие образование Me_4Pb хемогенной трансформацией [38]. Хубер и др. [33] приводят примерное соотношение тетраметилсвинца, получаемого хемогенным и биогенным пу-

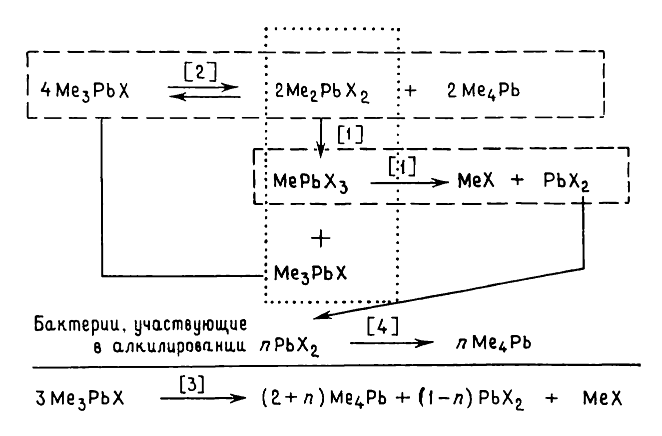


Рис. 6.2. Источники тетраметилсвинца Me_4Pb в анаэробной бактериальной культуре (печатается с разрешения издателя; *Organometals* and *Organometalloids*. Copyright 1978, American Chemical Society).

тем. В частности, около 15—19% общего количества Me_4Pb продуцируется биологически. Источниками тетраметилсвинца в анаэробных микробиологических системах являются триметилсвинец и неорганический Pb^{2+} (рис. 6.2).

Аналогичные эксперименты с солями триэтилсвинца [33] позволили установить процессы биометилирования для солей триэтилсвинца, переходящих непосредственно в соли триметилсвинца, и для Pb^{2+}, переходящего в тетраметилсвинец, а также хемогенную трансформацию солей триэтилсвинца в соли тетраэтилсвинца. Полученные соотношения хемогенных и биогенных форм (тетраэтилсвинца — хемогенного, тетраметилсвинца и триметилсвинца — биогенных) приближенно совпадают с расчетными данными по преобразованию солей триметилсвинца в соли тетраметилсвинца.

Необходимо отметить, что биометилирование Pb^{2+} наблюдалось только в лабораторных анаэробных условиях, поэтому следует с осторожностью относиться к экстраполяции полученных данных на природные системы.

Уровни содержания в водных системах

Вода, атмосферные осадки и донные отложения. Содержание растворенного свинца в незагрязненных водах суши, как правило, не превышает 3 мкг/л [21]. Тем не менее высокие уровни содержания могут часто наблюдаться вблизи дорог и городов, что связано со сжиганием бензина. Например, содержания свинца в реках Южной Франции и индийском озере Наини-Тал составляют соответственно 3,5—53 и 20—89 мкг/л [65, 53]. Аналогичные уровни содержания свинца характерны и для большинства рек промышленных районов. В то же время поступление сточных рудничных вод может повышать его содержание в окружающих водах до $\geqslant$500 мкг/л [35, 74]. Сравнительно высокие концентрации свинца наблюдаются в эстуариях, расположенных вблизи районов рудников, но с удалением от берега они снижаются до $\leqslant$0,05 мкг/л.

Уровни общего содержания свинца в атмосферных осадках обычно колеблются от 1 до 50 мкг/л [20, 41]. Однако в густонаселенных районах они могут превышать 1000 мкг/л, приводя к существенному загрязнению снежного покрова и почв. По данным Скотта [63], например, концентрации свинца в снежном покрове в районе канадского города Торонто составляют 828 000 мкг/л, тогда как в снежном покрове более удаленных и изолированных от вредных воздействий областей содержания свинца колеблются от 1 до 100 мкг/л.

Горнодобывающая промышленность является наиболее существенным источником поступления свинца в донные отложения пресноводных и морских систем (табл. 6.6). Как следует из табл. 6.6, в отдельных районах содержания свинца в донных отложениях могут достигать 6000 мг/кг сухого веса и даже более. Прочие промышленно-бытовые источники загрязнения, как правило, оказывают меньшее влияние и приводят к содержаниям свинца в донных отложениях, не превышающим 500 мг/кг. В незагрязненных районах содержания свинца в донных отложениях водных систем колеблются в пределах 2—50 мг/кг, что во многом зависит от характера подстилающих пород.

Водные растения. Высокие уровни содержания свинца известны для прикрепленных растений, обитающих в загрязненных водах. Так, общее содержание свинца в 6 макровидах, собранных из водотоков индустриальных районов ФРГ, колебалось в пределах 100—5300 мг/кг сухого веса [19]. В реке Лейне (ФРГ) содержание свинца в 4 видах растений составляло 2—49 мг/кг, в то время как водные бриофиты, растущие в загрязненных рудничными стоками водотоках, имели концентрацию свинца до 16 000 мг/кг [1, 11]. Хотя фактор концентрирования свинца (растения — вода) обычно меняется от 5000 до 15 000, фитопланктон

в некоторых озерах Англии характеризуется ФК в 100 000 после четырехмесячного воздействия свинца [17]. Предполагают, что планктон в течение зимы оседает на загрязненные донные отложения, а весной взмучивается.

В целом в эстуарных и прибрежных морских видах растений содержание свинца более низкое, нежели в пресноводных. Так,

Таблица 6.6. Содержание свинца (в мг/кг сухого веса) в речных, озерных и морских донных отложениях

Место отбора проб	Среднее (пределы колебаний)	Источник загрязнения	Литературный источник
Речные и озерные отложения			
Озеро Кёр-д'Ален (США)	3700(3000—6300)	Горнодобывающая промышленность	[42]
Водоток, шт. Монтана (США)	295(40—1710)	Заброшенные рудники	[52]
Река Иллинойс (США)	28(3—140)	Промышленный и бытовой стоки	[44]
Арктические озера (Канада)	20(10—33)	Фоновый район	[48]
Морские донные отложения			
Пролив Лонг-Айленд (США)	—(200—350)	Различная промышленность	[26]
Континентальный шельф (юго-восточная окраина США)	4	Природный	[6]
Балтийское море	—(2—400)	Различная промышленность	[8]
Сёрфьорд (Норвегия)	11 400(720—70 000)	Добыча и выплавка металлов	[67]

в фьюордах Норвегии, подверженных промышленному влиянию, *Fucus vesiculosus* содержат свинца до 202 мг/кг, в то время как *Enteromorpha* spp. — от 6 до 1200 мг/кг [69]. Различные виды растений у берегов Великобритании в целом содержат Pb не более 5 мг на 1 кг [22], а в бурых водорослях сильно загрязненного залива Раритан (район Нью-Йорка) содержание свинца достигает 170 мг/кг [64]. Относительно невысокие содержания свинца в морских видах растений обусловлены в основном интенсивным рассеянием этого элемента в прибрежных водах.

Поскольку между содержаниями свинца в воде и в тканях растений часто отмечается хорошая корреляция, некоторые виды растений используются в целях биологического мониторинга. Среди них, в частности, пресноводные виды *Elodea, Cladophora, Myriophyllum* и эстуарные *Fucus*, *Laminaria*, *Ascophyllum*. При-

менение названных видов для контроля качества вод отчасти сглаживает существующие вариации в распределении свинца в водной фазе. Однако исследований, посвященных изучению влияния загрязненных вод и донных отложений на накопление свинца в растительных тканях, немного. Следовательно, использовать макрофиты в качестве индикаторов качества вод следует осторожно, поскольку свинец сорбируется ими преимущественно в виде твердых частиц, а не в растворенном состоянии.

Характер и интенсивность поглощения свинца растениями изучены еще недостаточно. Выявлено, что темпы поглощения свинца зависят от исследуемого вида растений и усиливаются с ростом концентрации содержащегося в воде металла. Кроме того, сорбция свинца растениями сдерживается ионом H^+, а присутствие катионов натрия и калия не оказывает существенного влияния. Десорбция рассматриваемого элемента из растений значительно интенсивнее, нежели десорбция ртути и кадмия. Например, при переносе *Ascophyllum* из загрязненных вод в чистые содержание свинца за два месяца уменьшается на 75—85% [49].

Беспозвоночные. Большинство бентосных и планктонных видов беспозвоночных не извлекают свинец ни из пищи, ни из воды. Незначительная аккумуляция свинца может иметь место на высоких трофических уровнях, характерных для беспозвоночных. Основываясь на литературных данных о морских прибрежных видах, Брайан [9] показал, что средние содержания свинца в фитопланктоне и морских водорослях составляют 4 мг/кг сухого веса, а для видов-фильтраторов (всеядных и плотоядных) — соответственно 3,25 и 4,25 мг/кг. Уровни содержания свинца в фитопланктоне, зоопланктоне и в бентосных насекомых из озера Балдегг достигали 420, 20 и $64 \cdot 10^5$ моль/кг, а факторы концентрирования были соответственно 0,5, 0,007 и $0,02 \cdot 10^5$ [24].

В некоторых загрязненных водных системах свинец может накапливаться в цепи питания. Например, уровни его содержания в первичных консументах *Littorina littorea* и *Patella vulgata* из эстуария Северн (Великобритания) в среднем достигали соответственно 0,2 и 4,3 мг/кг сухого веса, а во вторичном консументе *Thais lapillus* — 11,2 мг/кг [12]. Некоторые исследования показывают, что значительное накопление свинца беспозвоночными может происходить непосредственно из воды и не зависеть от времени его воздействия на исследуемые организмы. Так, два вида насекомых (*Pteronarcys dorsata*, *Brachycentrus* sp.), один вид гастропод (*Physa integra*) и один вид амфипод (*Gammarus pseudolimnaeus*) поглощали $Pb(NO_3)_2$ из воды примерно с равной скоростью при среднем значении фактора концентрирования 5 (рис. 6.3).

Некоторые различия в интенсивности поглощения свинца

с водой или пищей, несомненно, зависят от вида беспозвоночных. Кроме того, поскольку пищевые связи организмов в естественных условиях разнообразны, трудно определить точный источник поступления свинца в организм, связанный с ним уровень загрязнения и соответственно долю поступающего с пищей свинца. В рассмотренных примерах не учитывалась сорбция свинца бентосными организмами непосредственно из донных

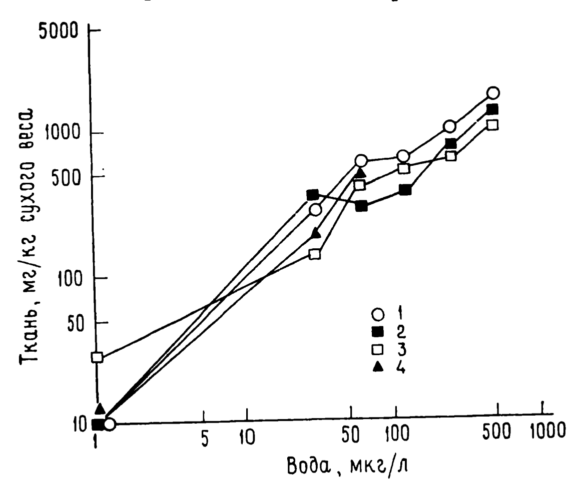


Рис. 6.3. Накопление свинца водными беспозвоночными при 28-дневном его воздействии [68]. *1 — Pteronarcys dorsata*; *2 — Brachycentrus* sp.; *3 — Physa integra*; *4 — Gammarus pseudolimnaeus.*

отложений. Вполне вероятно, что сильно загрязненные рыхлые донные отложения могут случайно поглощаться видами-фильтраторами и литоральным зоопланктоном.

В ракообразных свинец наиболее интенсивно накапливается в наружном скелете. В моллюске *Mytilus edulis* из австралийских вод главным местом его накопления являются жабры, желудок и раковина [71]. Последняя работа показывает, что аккумуляция свинца в мышечной ткани обусловливается также его способностью образовывать сероорганические соединения (с группой SH). Для многих других моллюсков интенсивное накопление свинца наблюдается в пищеварительной железе и в раковинах. Различия в степени накопления свинца разными тканями беспозвоночных позволяют использовать эти организмы для биологического мониторинга. Контроль при этом основывается: 1) на кардинальном изменении уровней содержания свинца в теле ракообразных вследствие линьки и 2) на незначительных изменениях в содержании свинца при дифференцированном анализе различных тканей. Кроме того, употребляемые человеком в пи-

щу части мышц не всегда являются главным местом накопления свинца, поэтому ограничение использования в качестве продуктов питания промысловых ракообразных и моллюсков должно основываться на анализе всего тела.

Значительно меньше информации имеется о факторах, влияющих на поглощение и выведение свинца из организма беспозвоночных. Филлипс [54] показал, что низкие температуры ок-

Таблица 6.7. Распределение свинца в озере Уинтергрин и в реке Иллинойс (США) [43, 44]*

Компонент	Среднее содержание	Пределы колебаний
Озеро Уинтергрин		
Вода	0,017	0,015—0,020
Донные отложения (сухой вес)	31,9	7,4—53,8
Макрофиты	1,25	0,40—2,35
Зоопланктон	7,9	4,0—18,3
Всеядные рыбы (1 вид)	0,30	0,22—0,54
Первичные консументы (3 вида)	0,36	0,03—0,67
Вторичные консументы (1 вид)	0,30	0,17—0,45
Река Иллинойс		
Вода	0,002	0,0001—0,018
Донные отложения (сухой вес)	28	3—140
Олигохеты	17	6—39
Моллюски	3,7	1,8—5,1
Всеядные рыбы (5 видов)	0,65	0,09—1,78
Плотоядные рыбы (5 видов)	0,62	0,17—1,5

* Данные приведены в мг/кг сырого веса, за исключением особо отмеченных случаев.

ружающей среды не оказывают существенного влияния на интенсивность поглощения свинца моллюсками *Mytilus edulis*. Кроме того, в усоногих рачках *Balanus balanoides*, отобранных в районе прибрежных вод Уэльса, не отмечено сезонных вариаций в концентрациях свинца. Тем не менее вероятно, что для многих видов беспозвоночных низкие температуры воды могут уменьшать поглощение свинца. Связь между размером и возрастом беспозвоночных и содержанием в них свинца часто отсутствует. Для многих беспозвоночных поглощение и выведение свинца из организма находятся в прямой зависимости от концентрации свинца как в донных отложениях, так и в воде. Темпы выведения свинца в *M. edulis* были наиболее высокими в пищеварительной железе и приводящей мышце (период полувыведе-

ния равен 20 дням), снижаясь последовательно в почках, жабрах, ноге и гонаде [62].

Рыбы. В морских и пресноводных видах накопление свинца, как правило, незначительно. Поэтому свинец не опасен для человека при использовании рыбных ресурсов в качестве продуктов питания. Исключение составляют случаи чрезвычайно сильного загрязнения. Как правило, корреляция между уровнями содержания свинца в рыбах и особенностями их питания отсутствует. Так, в озере Уинтергрин (США) средние концентрации свинца в беспозвоночных составляли 7,9 мг/кг сырого веса, в первичных консументах — 0,2—0,5 мг/кг и во вторичных — 0,3—0,4 мг/кг (табл. 6.7). Всеядные и плотоядные рыбы из реки Иллинойс имели средние содержания свинца в мышечной ткани соответственно 0,7 и 0,6 мг/кг, в то время как в беспозвоночных они достигали 39 мг/кг (табл. 6.7). Как следует из ряда исследований, корреляция между содержаниями свинца и возрастом и размером рыб часто отсутствует. В отличие от кадмия уровни накопления свинца в мышцах рыб обычно незначительно ниже, чем в органах (табл. 6.8), что отражает относительно не-

Таблица 6.8. Среднее содержание свинца (в мг/кг сырого веса) в различных тканях рыб

Вид	Мышцы	Печень	Почки	Оболочка кишки	Район отбора	Литературный источник
Черный марлин	0,6	0,7	—	—	Тихий океан, Австралия	[42]
Пятнистая зубатка	0,06	0,78	0,31	—	Квамаруюк-фьорд, Гренландия	[4]
Угорь	0,08	1,91	—	—	Эстуарий Мидуэй, Великобритания	[73]
Серебристый хек	0,32	0,90	—	0,44	То же	[73]
Камбала	0,34	0,77	—	0,72	»	[73]
Морская камбала	0,94	1,30	—	1,32	»	[73]
Атлантический лосось	1,36	5,67	6,82	—	Река Мирамиши, Канада	[59]
Окунь	0,048	0,067	—	—	Два озера в Швейцарии	[29]

высокую степень связывания свинца с группой SH. Кроме того, низкая растворимость солей свинца ограничивает его движение через клеточные мембраны. Вследствие относительно невысоких значений факторов концентрирования (вода/органы рыб) для свинца программы биологического мониторинга необязательно должны базироваться на анализе отдельных органов рыб, как в случае кадмия. Это в свою очередь позволит снизить стоимость анализов и провести дополнительные исследования съедобной части мышечной ткани рыб.

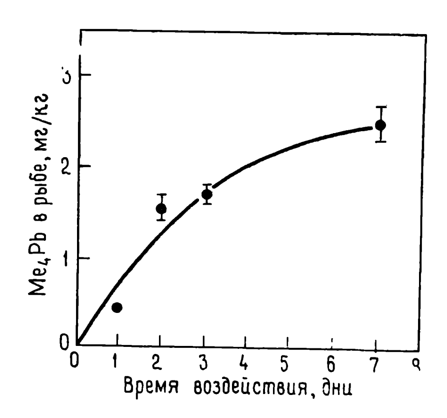


Рис. 6.4, *а*. Аккумуляция тетраметилсвинца (Me_4Pb) в рыбах [76].

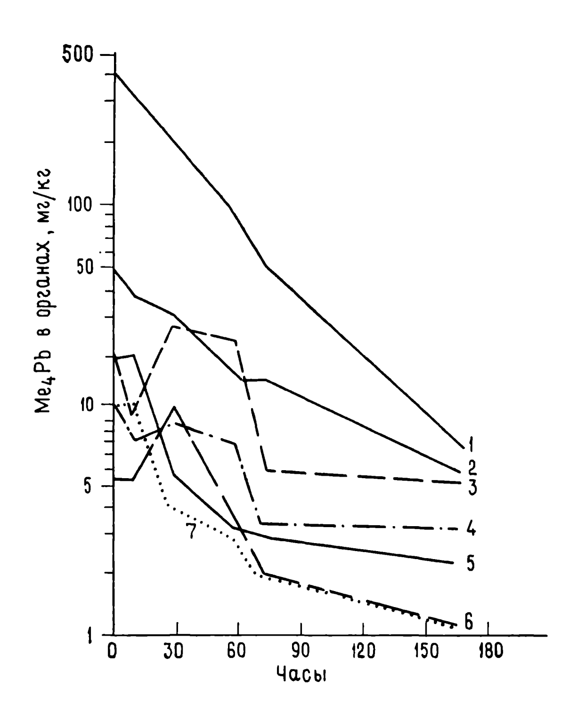


Рис. 6.4, *б*. Выведение тетраметилсвинца (Me_4Pb) из различных органов рыб [76]. *1* — кишечный жир; *2* — кожа и голова; *3* — жабры; *4* — желудок; *5* — печень; *6* — почки; *7* — филе.

Как уже отмечалось, метилирование свинца в природных условиях наблюдается не часто, и, следовательно, органические его соединения редко обнаруживаются в тканях рыб. Однако эти соединения в больших количествах производятся промышленностью и поступают в окружающую среду. Вонг и др. [76] показали, что тетраметилсвинец быстро аккумулируется из воды радужной форелью (рис. 6.4, *а*), причем наивысшие концентрации свинца обнаруживаются в кишечном жире, коже и жабрах. Период полувыведения тетраметилсвинца из организма радужной форели был небольшим и составлял для названных частей тела соответственно 30, 45 и 20 ч (рис. 6.4, *б*). Хау и др. [13] сообщили, что 17 из 107 рыб, выловленных из Великих озер, загрязнены тетраалкилсвинцом. Однако связей между видами рыб, особенностями их питания, размерами исследованных особей и уровнями содержания тетраалкилсвинца в воде, донных отложениях и растениях выявлено не было. Это свидетельствует о низкой растворимости и высокой летучести данного соединения. Таким образом, несмотря на то что органические соединения свинца редко накапливаются в водной среде в значительных количествах, они обладают высокой токсичностью и представляют определенную опасность. Поэтому при оценке влияния загрязнения необходимо разделять воздействие на рыб общего свинца и его органических соединений.

Токсичность

Водные растения. Неорганический свинец менее токсичен для водных растений, нежели медь и соединения ртути. Острое и хроническое его воздействие проявляется главным образом при концентрациях около 0,1—5 мг/л. Хотя известны многочисленные факты токсичности свинца для растений в лабораторных условиях, аналогичный эффект в природных условиях изучен слабо. Марганец и медь могут парализовать стимулированную свинцом ингибицию, отражающую конкуренцию за активные места в ферментах, известную, например, для кадмия [55]. Другие факторы окружающей среды — температура, освещенность, химический состав воды, — вероятно, также влияют на токсикологические свойства свинца. Однако для эвригалинных жгутиковых *Dunaliella tertiolecta* токсичность не зависела от солености, изменяющейся от 20 до 35‰ [70]. Аналогичные явления характерны и для других эвригалинных и эвритермальных видов, в то время как для водорослей с ограниченными условиями произрастания токсичность свинца, вероятно, будет зависеть от изменения условий окружающей среды.

Некоторые виды оказываются толерантными к воздействию свинца. Так, Хатчинсон [34] не обнаружил какого-либо влияния нитрата и ацетата свинца на *Chlorella* и *Chlamydomonas* при

содержаниях 5 и 50 мг/л соответственно. Установленная в ряде экспериментов различная толерантность водных растений к воздействию свинца может отражать различия в условиях эксперимента и способность некоторых видов адаптироваться к высоким концентрациям металлов. Кроме того, многие виды растений характеризуются существованием разновидностей с характерными лишь для них условиями обитания. Эти разновидности морфологически неотличимы друг от друга и поэтому в экспериментах описываются как один вид. Как будет показано в гл. 10, физиологические различия некоторых видов растений в ответной реакции на воздействие свинца ограничивают возможности использования водорослей в качестве организмов-индикаторов.

Содержание тетраэтилсвинца в количестве 250 мкмоль не оказывает влияния на жгутиковую водоросль *Poterioochromonas malhamensis* [60]. Вследствие низкой растворимости и высокой летучести тетраэтилсвинец быстро исчезает из среды обитания и, следовательно, не может считаться опасным для водорослей в природных условиях. Однако, разрушаясь, он формирует высокотоксичные производные, которые относительно стабильны, растворимы в воде и нелетучи. Это радикалы триэтилсвинца и этилсвинца. Хотя диэтилсвинец по степени активности близок к тетраэтилсвинцу, он не является главным производным последнего. Диэтилсвинец более токсичен для водорослей, чем Pb^{2+}, и менее токсичен, чем тетраэтилсвинец.

Беспозвоночные. Свинец менее токсичен для беспозвоночных, нежели медь, кадмий, цинк и ртуть, но в целом он более токсичен, чем никель, кобальт и марганец. Острое воздействие наблюдается обычно при концентрациях свинца 0,1—10 мг/л (табл. 6.9). Однако высокий уровень смертности может иметь место при концентрациях 0,002—670 мг/л. Несмотря на ограниченность данных, токсичность проявляется как для морских, так и для пресноводных беспозвоночных. Некоторые виды, например изоподы и полихеты, отчасти устойчивы к свинцовой интоксикации (табл. 6.9). Хронический эффект может проявиться, но может и не проявиться при концентрациях ниже значений LC_{50}. Таким образом, в природных условиях сильное воздействие свинца на беспозвоночных может проявляться редко. Кроме того, отсутствие или присутствие беспозвоночных в районах поступления сточных вод не дает оснований для точного определения степени загрязнения водных систем свинцом.

С увеличением значений pH концентрации Pb^{2+} в воде снижаются, что в свою очередь уменьшает токсичность металла. Более того, хелаты, присутствующие в воде, связывают Pb^{2+}, что также уменьшает его токсическое воздействие на беспозвоночных. Совместное действие температуры и солености воды

также существенно влияет на смертность организмов вследствие воздействия свинца. Например, для эмбрионов моллюска *Mytilus galloprovincialis*, испытавших воздействие концентрации свинца 0,25 мг/г, максимальный процент выживаемости (87%) имел место при солености 32,5‰ и температуре воды 15 °С,

Таблица 6.9. Острая токсичность свинца для некоторых пресноводных беспозвоночных

Вид	LC_{50}*, мг/л	Температура, °С	pH	Общая жесткость, мг/л	Растворенный кислород, мг/л	Литературный источник
Philodina acuticornis (коловратки)	50,4 (96 ч)[а]	20	7,4—7,9	н. о.	н. о.	[10]
Lymnaea palustris (гастроподы)	0,036**	21	7,8	139	н. о.	[5]
Daphnia hyalina (кладоцеры)	0,055 (48 ч)[б]	10	7,2	н. о.	н. о.	[3]
Cyclops abyssorum (копеподы)	3,8 (48 ч)[б]	10	7,2	н. о.	н. о.	[3]
Eudiaptomus padanus (копеподы)	0,55 (48 ч)[б]	10	7,2	н. о.	н. о.	[3]
Asellus aquaticus (изоподы)	670 (48 ч)	12	н. о.	250	н. о.	[23]
Tanytarsus dissimilis (двукрылые)	0,258 (96 ч)	22	7,5	46,8	8,7	[2]

Примечания. * Воздействие $Pb(NO_3)_2$, за исключением особо отмеченных случаев; ** 50-процентное уменьшение продукции; [а] хлорид свинца; [б] ацетат свинца; н. о. — не определялось.

а при солености 25‰ и температуре 17,5 °С все эмбрионы погибли [32].

Токсичность свинца для некоторых беспозвоночных зависит от их толерантной способности и возможной адаптации к его воздействию. Подобная адаптация в большей степени базируется на физиологических изменениях, нежели на улучшении условий окружающей среды. Хотя характер адаптации беспозвоночных еще не вполне выяснен, известно, что для бактерий и водорослей, испытавших воздействие свинца, отмечаются генетические изменения в последующих поколениях. Это в свою очередь усиливает физиологическую адаптацию организмов к влиянию свинца, что и имеет место для беспозвоночных.

Рыбы. При концентрациях свинца 0,5—10 мг/л его LC_{50} (96 ч) в общем случае падает. Однако в минерализованных водах (⩾350 мг/л $CaCO_3$) LC_{50} может превышать 400 мг/л. Хронический эффект при длительном воздействии нитрата свинца (не обнаруженного в природных водах) может проявляться при концентрации 8 мкг/л. Икринки радужной форели оказались

более чувствительными к действию свинца, нежели молодь [15]. Кроме того, при воздействии на икринки хронических уровней свинца, появившиеся мальки были более чувствительны к последующей свинцовой интоксикации, нежели рыбы, не подвергавшиеся влиянию свинца. Возрастание отмеченной чувствительности, особенно на ранних стадиях развития рыб, имеет место при загрязнении вод ртутью и кадмием.

Воздействие на радужную форель низких концентраций свинца (13 мкг/л) приводит к значительному увеличению количества красных кровяных телец, уменьшению их объема и содержаний в них железа, а также снижает активность в красных кровяных тельцах дегидратазы δ-аминолевулиновой кислоты [30]. Эти изменения, вероятно, во многом определяют интенсивность эритропоэза. Холкомб и др. [31] проводили опыты на трех поколениях ручьевой форели при концентрациях свинца в воде от 0,9 до 474 мкг/л. В результате у всего второго поколения ручьевой форели при концентрациях свинца не менее 235 мкг/л развивалась резко выраженная спинная деформация, т. е. сколиоз, который наблюдался также у 21% рыб третьего поколения, испытавших воздействие концентрации свинца 119 мкг/л.

Хотя нитрат свинца ингибирует активность некоторых главных ферментов, пропорциональное ее падение зависит от начальной концентрации свинца и продолжительности его воздействия (рис. 6.5). Ферменты печени (липазы, РНКазы) в отличие от ферментов желудка особенно восприимчивы к воздействию свинца [37]. Так как серусодержащие хелаты могут снижать токсичность свинца, он, несомненно, связывается с протеиновыми ферментами, в частности с группой SH. Это в свою очередь приводит к разрушению клеточных органелл в результате снижения интенсивности синтеза протеиновых белков. Хроническое воздействие сублетальных концентраций цинка на рыб приводит в конечном итоге к изменению в структуре специфических тканей. Это может проявляться в повреждении митохондрий и эритроцитов, в увеличении рибосомной плотности и в уменьшении полирибосомной плотности. Свинец вызывает медленное созревание эритробластов, но не подавляет эритропоретических стимуляторов. Другими проявлениями свинцового токсикоза являются потемнение кожи в хвостовых почках, лордозы, сколиоз, тремор и омертвение сенсорных и поддерживающих клеток боковых линий рыб.

Человек. Многие экологически важные соединения свинца, такие, как галоиды, сульфаты, фосфаты и гидроксиды, нерастворимы и поэтому обладают относительно низкой токсичностью в водных системах. Напротив, растворимые соединения свинца, занимающие промежуточное положение между мягкими и жесткими кислотами по характеру своего взаимодействия с кислород-

и серусодержащими лигандами, более токсичны. В организме человека в процессах отложения и переноса свинец сходен с кальцием, что обусловливает его высокие концентрации в скелете. Поступление свинца в организм человека происходит главным образом через дыхательные пути, что свидетельствует о высоком его содержании в атмосферных выпадениях.

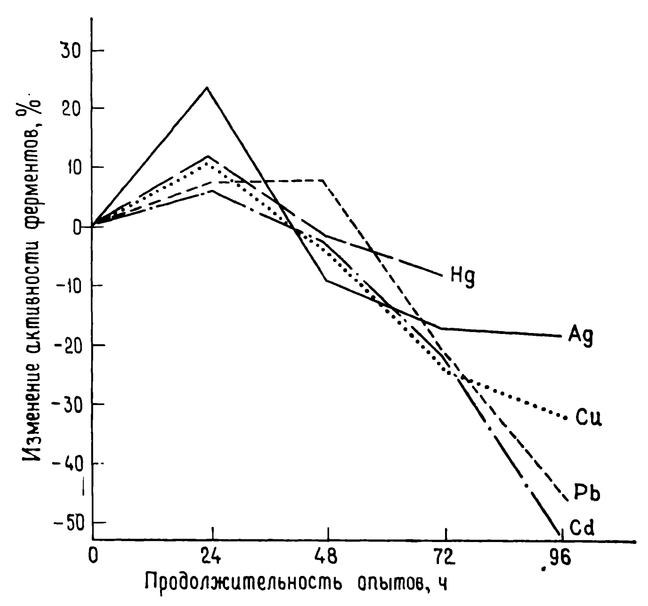


Рис. 6.5. Относительное изменение активности РНКазы в печени рыбы, подвергшейся воздействию металлов [37].

Купер [14] отмечает, что возникновение почечных опухолей и других раковых новообразований у рабочих заводов по выплавке свинца и производству аккумуляторных батарей отмечалось не чаще, чем у контрольной группы населения. Более того, ацетат свинца не обладает мутагенным эффектом, что установлено опытным путем на Ames (сальмонеллах). Напротив, неорганические соединения свинца вызывают у крыс и мышей почечные раковые новообразования. Отмечено также, что при воздействии ацетата свинца трансформируются эмбриональные клетки хомяков [18]. При инъекции данных клеток у хомяков образуются фибросаркомы.

Эмбриотоксический эффект нитрата свинца при воздействии его на крыс зависит от дня введения препарата [45]. Инъекция препарата на девятый день беременности приводит к уроректокоудальным уродствам у новорожденных. Если инъекция проведена на 16-й день беременности, то имеют место гидроцефалия и

осложнения со стороны центральной нервной системы. Терратогенный эффект нитрата свинца у различных хомяков проявляется в резорбции плода, аномальных изменениях хвостовой почки, гидроцефалии и дефектах скелета. Не обнаружено врожденных уродств у мышей и крыс, появившихся у самок, получавших тетраэтилсвинец и ацетат свинца в малых дозах [39]. Однако воздействие высоких концентраций названных соединений свинца приводит к токсическому воздействию на плод, фетильной резорбции и общей задержке развития плода. Хорошо известно, что тетраэтилсвинец и ацетат свинца не оказывают терратогенного воздействия на крыс и мышей.

Литература

1. *Abo-Rady, M. D. K.* 1980. Aquatic macrophytes as indicator for heavy metal pollution in the River Leine (West Germany). Archiv fuer Hydrobiologie 89: 387—404.
2. *Anderson, R. L., C. T. Walbridge, and J. T. Fiandt.* 1980. Survival and growth of *Tanytarsus dissimilis* (Chironomidae) exposed to copper, cadmium, zinc, and lead. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 9: 329—335.
3. *Baudouin, M. F., and P. Scoppa.* 1974. Acute toxicity of various metals to freshwater zooplankton. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 12: 745—751.
4. *Bollingberg, H. J., and P. Johansen.* 1979. Lead in spotted wolffish, *Anarhichas minor*, near a zinc — lead mine in Greenland. Journal of the Fisheries Research Board of Canada 36: 1023—1028.
5. *Borgmann, U., O. Kramar, and C. Loveridge.* 1978. Rates of mortality, growth, and biomass production of *Lymnaea palustris* during chronic exposure to lead. Journal of the Fisheries Research Board of Canada 35: 1109—1115.
6. *Bothner, M. H., P. J. Aruscavage, W. M. Ferrebee, and P. A. Baedecker.* 1980. Trace metal concentrations in sediment cores from the continental shelf off the southeastern United States. Estuarine and Coastal Marine Science 10: 523—541.
7. *Boyden, C. R., S. R. Aston, and I. Thornton.* 1979. Tidal and seasonal variations of trace elements in two Cornish estuaries. Estuarine and Coastal Marine Science 9: 303—317.
8. *Brügmann, L.* 1981. Heavy metals in the Baltic Sea. Marine Pollution Bulletin 12: 214—218.
9. *Bryan, G. W.* 1976. Heavy metal contamination in the sea. In: *R. Johnston* (Ed.), Marine pollution. Academic Press, London, pp. 185—291.
10. *Buikema, A. L., Jr., J. Cairns, Jr., and G. W. Sullivan.* 1974. Evaluation of *Philodina acuticornis* (Rotifera) as a bioassay organism for heavy metals. Water Resources Bulletin 10: 648—661.
11. *Burton, M. A. S., and P. J. Peterson.* 1979. Metal accumulation by aquatic bryophytes from polluted mine streams. Environmental Pullution 19: 39—46.
12. *Butterworth, J., P. Lester, and G. Nickless.* 1972. Distribution of heavy metals in the Severn estuary. Marine Pollution Bulletin 3: 72—74.
13. *Chau, Y. K., P. T. S. Wong, O. Kramer, G. A. Bengert, R. B. Cruz, J. O. Kinrade, J. Lye, and J. C. Van Loon.* 1980. Occurrence of tetraalkyllead compounds in the aquatic environment. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 24: 265—269.
14. *Cooper, W. C.* 1976. Cancer mortality patterns in the lead industry, Annals of the New York Academy of Sciences 271: 250—259.

15. *Davies, P. H., J. P. Goettl, Jr., J. R. Sinley, and N. F. Smith.* 1976. Acute and chronic toxicity of lead to rainbow trout *Salmo gairdneri,* in hard and soft water. Water Research 10: 199—206.
16. *De Groot, A. J., W. Salmons, and E. Allersma.* 1976. Processes affecting heavy metals in estuarine sediments. In: *Burton, J. D., and P. S. Liss* (Eds.), Estuarine chemistry. Academic Press, London, pp. 131—197.
17. *Denny, P., and R. P. Welsh.* 1979. Lead accumulation in plankton blooms from Ullswater, the English Lake District. Environmental Pollution 18: 1—9.
18. *Dipaolo, J. A., R. L. Nelson, and B. C. Casto.* 1978. *In vitro* neoplastic transformation of syrian hamster cells by lead acetate and its relevance to environmental carcinogenesis. British Journal of Cancer 38: 452—455.
19. *Dietz, F.* 1973. The enrichment of heavy metals in submerged plants. In: *S. H. Jenkins* (Ed.), Advances in water pollution research. Pergamon Press, Oxford, pp. 53—62.
20. *Eisenreich, S. J.* 1980. Atmospheric input of trace metals to Lake Michigan. Water, Air, and Soil Pollution 13: 287—301.
21. *Förstner, U., and G. T. W. Wittmann.* 1979. Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 486 pp.
22. *Foster P.* 1976. Concentrations and concentration factors of heavy metals in brown algae. Environmental Pollution 10: 45—53.
23. *Fraser, J.* 1980. Acclimation to lead in the freshwater isopod *Asellus aquaticus.* Oecologia 45: 419—420.
24. *Gächter, R., and W. Geiger.* 1979. Melimex, an experimental heavy metal pollution study: behavior of heavy metals in an aquatic food chain. Schweizerische Zeitschrift fuer Hydrologie 41: 277—290.
25. *Garrels, R. M., F. T. MacKenzie, and C. Hunt.* 1975. Chemical cycles and the global environment. William Kaufmann Inc., Los Altos, California, 206 pp.
26. *Greig, R. A., R. N. Reid, and D. R. Wenzloff.* 1977. Trace metal concentrations in sediments from Long Island Sound. Marine Pollution Bulletin 8: 183—188.
27. *Hahne, H. C. H., and W. Kroontje.* 1973. Significance of pH and chloride concentration on behavior of heavy metal pollutants: mercury (II), cadmium (II), zinc (II), and lead (II). Journal of Environmental Quality 2: 444—450.
28. *Hart, B. T., and S. H. R. Davies.* 1981. Trace metal speciation in the freshwater and estuarine regions of the Yarra River, Victoria. Estuarine, Coastal and Shelf Science 12: 353—374.
29. *Hegi, V. H. R., and W. Geiger.* 1979. Schwermetalle (Hg, Cd, Cu, Pb, Zn) in Lebern und muskulatur des Flussbarsches (*Perca fluviatilis*) aus Bielersee und Walensee. Schweizerische Zeitschrift fuer Hydrologie 41: 94—107.
30. *Hodson, P. V., B. R. Blunt, and D. J. Spry.* 1978. Chronic toxicity of waterborne and dietary lead to rainbow trout (*Salmo gairdneri*) in Lake Ontario water. Water Research 12: 869—878.
31. *Holcombe, G. W., D. A. Benoit, E. N. Leonard, and J. M. McKim.* 1976. Long-term effects of lead exposure on three generations of brook trout *Salvelinus fontinalis.* Journal of the Fisheries Research Board of Canada 33: 1731—1741.
32. *Hrs-Brenko, M., C. Claus, and S. Bubić.* 1977. Synergistic effects of lead, salinity, and temperature on embryonic development of the mussel *Mytilus galloprovincialis.* Marine Biology 44: 109—115.
33. *Huber, F., U. Schmidt, and H. Kirchmann.* 1978. Aqueous chemistry of organolead and organothallium compounds in the presence of microorganisms. In: *F. E. Brinckman and J. M. Bellama* (Eds.), Organometals and organometalloids. ACS Symposium Seris No. 82, American Chemical Society, Washington, D. C., pp. 65—81.
34. *Hutchinson, T. C.* 1973. Comparative studies of the toxicity of heavy metals

to phytoplankton and their synergistic interactions. Water Pollution Research in Canada 8: 68—90.
35. *Imhoff, K. R., and P. Koppe.* 1980. The fate of heavy metals in the Ruhr system and their influence on drinking water quality. Progress in Water Technology 13: 211—225.
36. *Ireland M. P.,* 1974. Variations in the zinc, copper, manganese and lead content of *Balanus balanoides* in Cardigan Bay, Wales. Environmental Pollution 7: 65—75.
37. *Jackim, E., J. M. Hamlin, and S. Sonis.* 1970. Effect of metal poisoning on five liver enzymes in the killifish (*Fundulus heteroclitus*). Journal of the Fisheries Research Board of Canada 27: 383—390.
38. *Jarvie, A. W. P., R. N. Markall, and H. R. Potter.* 1975. Chemical alkylation of lead. Nature 255: 217—218.
39. *Kennedy, G. L., D. W. Arnold, and J. C. Calandra.* 1975. Teratogenic evaluation of lead compounds in mice and rats. Food and Cosmetics Toxicology 13: 629—632.
40. *Klein, L.* 1959. River pollution. I. Chemical analysis. Butterworths, London, 206 pp.
41. *Legittimo, P. C., G. Piccardi, and F. Pantani.* 1980. Cu, Pb and Zn determination in rainwater by differential pulse anodic stripping voltammetry. Water, Air, and Soil Pollution 14: 435—441.
42. *Mackay, N. J., M. N. Kazacos, R. J. Williams, and M. I. Leedow.* 1975. Selenium and heavy metals in black marlin. Marine Pollution Bulletin 6: 57—60.
43. *Mathis, B. J., and T. F. Cummings.* 1973. Selected metals in sediments, water, and biota in the Illinois River. Journal Water Pollution Control Federation 45: 1573—1583.
44. *Mathis, B. J., and N. R. Kevern.* 1975. Distribution of mercury, cadmium, lead, and thallium in a eutrophic lake. Hydrobiologia 46: 207—222.
45. *McClain, R. M., and B. A. Becker.* 1975. *Teratogenicity*, fetal toxicity, and placental transfer of lead nitrate in rats. Toxicology and Applied Pharmacology 31: 72—82.
46. *McDuffie, B., I. El-Barbary, G. J. Hollod, and R. D. Tiberio.* 1976. Trace metals in rivers — speciation, transport, and role of sediments. Trace Substances in Environmental Health 10: 85—95.
47. *Maxfield, D., J. M. Rodriguez, M. Bueltner, J. Davis, L. Forbes, R. Kovacs, W. Russel, L. Schultz, R. Smith, J. Stanton, and C. M. Wai.* 1974. Heavy metal content in the sediments of the southern part of the Coeur d'Alene lake. Environmental Pollution 6: 263—266.
48. *Moore, J. W., V. A. Beaubien, and D. J. Sutherland.* 1979. Comparative effects of sediment and water contamination on benthic invertebrates in four lakes. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 23: 840—847.
49. *Myklestod, S., I. Eidt, and S. Melsom.* 1978. Exchange of heavy metals in *Ascophyllum nodosum* (L.) Le Jol. *In situ* by means of transplanting experiments, Environmental Pollution 16: 277—284.
50. *Nriagu, J. O.* 1979. Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. Nature 279: 409—411.
51. *Nriagu, J. O., and R. D. Coker.* 1980. Trace metals in humic and fulvic acids from Lake Ontario sediments. Environmental Science and Technology 14: 443—446.
52. *Pagenkopf, G. K., and D. Cameron.* 1979. Deposition of trace metals in stream sediments. Water, Air, and Soil Pollution 11: 429—435.
53. *Pande, J., and S. M. Das.* 1980. Metallic contents in water and sediments of Lake Naini Tal, India. Water, Air, and Soil Pollution 13: 3—7.
54. *Phillips, D. J. H.* 1976. The common mussel *Mytilus edulis* as an indicator of pollution by zinc, cadmium, lead and copper. I. Effects of environmental variables on uptake of metals. Marine Biology 38: 59—69.
55. *Pietilainen, K.* 1975. Synergistic and antagonistic effects of lead and cad-

mium on aquatic primary production. In: *T. C. Hutchinson* (Ed.), Proceedings of 1st International Conference on Heavy Metals in the Environment, Vol. II, Part 2, University of Toronto Institute for Environmental Studies, Toronto, Canada, pp. 861—873.
56. *Ramamoorthy, S., and D. J. Kushner,* 1975a. Heavy metal binding sites in river water. Nature 256: 399—401.
57. *Ramamoorthy, S., and D. J. Kushner,* 1975b. Binding of mercuric and other heavy metal ions by microbial growth media. Microbial Ecology 2: 162—176.
58. *Ramamoorthy, S., and B. R. Rust.* 1978. Heavy metal exchange processes in sediment water systems. Environmental Geology 2: 165—172.
59. *Ray, S.* 1978. Bioaccumulation of lead in Atlantic salmon *Salmo salar*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 19: 631—636.
60. *Röderer, G.* 1980. On the toxic effects of tetraethyl lead and its derivatives on the chrysophyte *Poterioochromonas malhamensis*. I. Tetraethyl lead. Environmental Research 23: 371—384.
61. *Schmidt, U., and F. Huber.* 1976. Methylation of organolead and lead(II) compounds to $(CH_3)_4Pb$ by microorganisms. Nature 259: 157—158.
62. *Schulz-Baldes, M.* 1974. Lead uptake from sea water and food, and lead loss in the common mussel *Mytilus edulis*. Marine Biology 25: 177—193.
63. *Scott, W. S.* 1980. Occurrence of salt and lead in snow dump sites. Water, Air, and Soil Pollution 13: 187—195.
64. *Seeliger, U., and P. Edwards.* 1977. Correlation coefficients and concentration factors of copper and lead in seawater and benthic algae. Marine Pollution Bulletin 8: 16—19.
65. *Servant, J., and M. Delapart.* 1979. Lead and lead-210 in some river waters of the southwestern part of France. Importance of the atmospheric contribution. Environmental Science Technology 13: 105—107.
66. *Sillén, L. G. and A. E. Martell.* 1971. Stability constants of metal-ion complexes. Supplement No. 1. Special Publication No. 25, The Chemical Society, London, 865 pp.
67. *Skei, J. M., N. B. Price, S. E. Calvert, and H. Holtendahl.* 1972. The distribution of heavy metals in sediments of Sorfjord, West Norway. Water, Air, and Soil Pollution 1: 452—461.
68. *Spehar, R. L., R. L. Anderson, and J. T. Fiandt.* 1978. Toxicity and bioaccumulation of cadmium and lead in aquatic invertebrates. Environmental Pollution 15: 195—208.
69. *Stenner, R. D., and G. Nickless.* 1974. Distribution of some heavy metals in organisms in Hardangerfjord and Skjerstadfjord, Norway. Water, Air, and Soil Pollution 3: 279—291.
70. *Stewart, J.* 1977. Relative sensitivity to lead of a naked green flagellate, *Dunavella tertiolecta*. Water, Air, and Soil Pollution 8: 243—247.
71. *Talbot, V., R. J. Magee, and M. Hussian.* 1976. Lead in Port Phillip Bay mussels. Marine Pollution Bulletin 7: 234—237.
72. United States Mineral Yearbooks. 1960—1979. Bureau of Mines, US Government Printing Office, Washington, D. C.
73. *Van den Broek, W. L. F.* 1979. Seasonal levels of chlorinated hydrocarbons and heavy metals in fish and brown shrimps from the Medway Estuary, Kent. Environmental Pollution 19: 21—38.
74. *Van der Veen, C., and J. Huizenga.* 1980. Combating river pollution taking the Rhine as an example. Progress in Water Technology 12: 1035—1059.
75. *Wilson, A. L.* 1976. Concentrations of trace metals in river waters, a review. Technical Report No. 16, Water Research Centre, Medmenhan Laboratory and Stevenage laboratory, U. K.
76. *Wong, P. T. S., Y. K. Chau, O. Kramar, and G. A. Bengert.* 1981. Accumulation and depuration of tetramethyllead by rainbow trout. Water Research 15: 621—625.

7. Ртуть

Химические свойства

Элементарная ртуть, являющаяся при 25 °С жидким металлом, третий член группы IIб периодической системы элементов. По своим биохимическим свойствам она существенно отличается от двух других элементов данной группы — цинка и кадмия. Ртуть подавляет активность ферментов и протеинов, тогда как цинк играет заметную роль в метаболизме протеинов, липидов и углеводов в различных организмах. Отличительные свойства Hg^{2+} и RHg^{1+} (R — алкил- или арилгруппа) проявляются 1) в способности активно связываться с тиоловыми группами и 2) в более широком формировании ковалентных связей. Эти особенности значительно увеличивают возможность биопереноса и распределения соединений ртути в окружающей среде, а также повышают токсичность последних. По токсикологическим свойствам соединения ртути классифицируются на следующие группы: элементарная ртуть, неорганические соединения, алкилртутные (метил- и этил-) соединения с короткой цепью и другие ртутьорганические соединения [29, 103]. В окружающей среде Hg^0, Hg^{1+} и Hg^{2+} взаимозаменяются (рис. 7.1).

Производство, использование и поступление в окружающую среду

Производство и использование. Общее производство ртути в нынешнем столетии составило около $4{,}36 \cdot 10^5$ т. Производство по десятилетиям с 1900 по 1939 г. оставалось стабильным ($0{,}36 \cdot 10^5$ т за 10 лет), в 1940-х годах оно увеличилось до $0{,}62 \cdot 10^5$ т и возросло до $0{,}85 \cdot 10^5$ т в 1970-х годах. Мировое производство ртути с 1973 г. уменьшалось и в 1979 г. было ниже $0{,}06 \cdot 10^5$ т (табл. 7.1).

Сочетание таких физико-химических свойств, как текучесть при комнатной температуре, однородное объемное расширение в широком интервале температур, высокое поверхностное натяжение (480 дин/см при 20 °С) и несмачиваемость стеклянных поверхностей, делают ртуть единственным веществом, пригод-

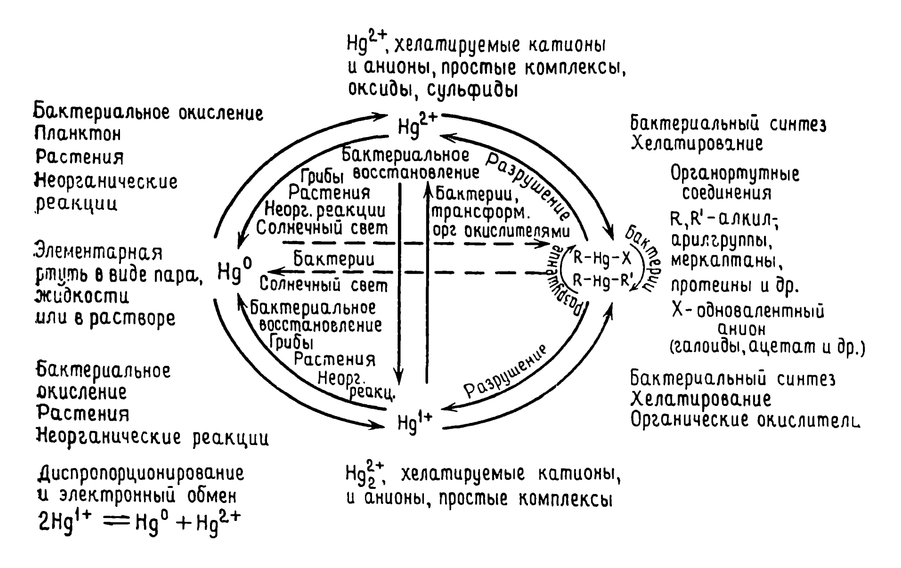


Рис. 7.1. Круговорот ртути в природе [52].

ным для использования в измерительных приборах — термометрах, барометрах, манометрах. Низкая электросопротивляемость ($95{,}8 \cdot 10^{-6}$ Ом/см при 20 °С) и высокая теплопроводность делают ртуть соответственно превосходным электропроводником и холодильным теплоносителем. Из-за способности абсорбировать нейтроны ртуть используется в качестве защитного агента от атомной радиации. Соединения ртути широко применяются в инсектицидах, фунгицидах, бактерицидах и фармацевтических препаратах. Оксиды, хлориды и сульфиды ртути находят применение в качестве катализаторов, особенно в производстве синтетических полимеров. Высокий электродный потенциал ртути позволяет использовать ее как катод в электрохимических опе-

Таблица 7.1. Мировое производство ртути (в тыс. т) в 1970-х годах [106]

	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979
Мировое производство	9,25	8,88	8,70	8,28	6,86	6,07	<6,0*
Потребление в США	1,87	2,05	1,75	2,24	2,11	1,68	1,45*
Потребление в Канаде	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03

* Оценка.

рациях (например, хлорно-щелочное производство). Амальгамы с многими металлами находят различное применение в металлургии и при изготовлении зубных пломб. В настоящее время двумя основными областями применения ртути являются производство электрических приборов и электролитическое производство хлорной и каустической соды (табл. 7.2). Например, в США в 1979 г. этими производствами было использовано до 53% всей потребленной в стране ртути.

Таблица 7.2. Фактическое и планируемое потребление ртути (в тоннах) в США в различных отраслях промышленности

Область применения	1974 г.[а]	1985 г.[б]	2000 г.[б]	2025 г.[б]
Хлорная и каустическая сода	582	511	0	0
Красители	235	265	244	355
Пестициды	34	18	21	27
Катализаторы	45	46	58	70
Фармацевтические препараты	21	27	38	36
Измерительные приборы	173	172	142	180
Электронные лампы, переключатели, реле	60	82	86	213
Батареи	613	650	787	1028
Лампы, осветители	47	68	114	179
Зубоврачебное дело	104	89	100	115
Лабораторное дело	16	18	21	27
Прочие области применения	121	127	159	139
Всего	2051	2073	1770	2369
		(1323)[в]	(1153)[в]	(1540)[в]
		(3055)[г]	(2604)[г]	(3531)[г]

Примечания. [а] [12]; [б] [108]; [в] минимальная оценка; [г] максимальная оценка.

Поступление в окружающую среду. За геологическое время в результате природных процессов в окружающую среду поступило около $1{,}6\cdot10^{10}$ т. ртути. Около 0,1% этого количества осталось в океанах в растворенном виде. Океаны, содержащие 97% поверхностных вод, являются самыми большими аккумуляторами растворенной ртути. Ртуть поступает в атмосферу и в результате дегазации земной коры, причем для континентальных шельфов это поступление составляет $49\cdot10^{-6}$ г/м^2·год, а для океанов и полярных районов — $4{,}6\cdot10^{-6}$ г/м^2·год [72]. Приводимые в различных работах расчеты оценок относительного поступления ртути из антропогенных источников в атмосферу над континентами заметно варьируют. Математические модели, позволяющие оценить круговорот ртути в атмосфере, показывают, что существенная ее часть (около 50%) является антропогенной [66]. В других исследованиях оценки более низкие [109].

Количество ртути, поступившее в окружающую среду в текущем столетии в результате человеческой деятельности, почти в 10 раз превышает расчетное природное поступление (57 000 т). По данным Национальной Академии наук США [107], глобальное поступление ртути в воду из природных источников оценивается в 1300 т/год, в том числе 200 т/год для США.

Принимая во внимание уровень экономического развития стран и(или) отсутствие мероприятий по охране природы, Уотсон [108] рассчитал и оценил цифры и тенденции глобального поступления ртути в окружающую среду [108]. Как и ожидалось, они показывают, что:

1) наибольшее поступление ртути в окружающую среду имеет место в экономически менее развитых районах мира;

2) в экономически развитых районах мира поступление ртути в воду или слегка возрастает, или реально уменьшается;

3) выбросы в атмосферу в результате человеческой деятельности удвоятся в период с 1975 по 2025 г.

Использование и последующая ликвидация ртутьсодержащих приборов являются главным техногенным источником поступления ртути в окружающую среду (табл. 7.3). Увеличение цен может сократить использование ртути и соответственно выброс там, где возможна замена ее другими материалами. Однако увеличивающееся сжигание природного топлива и обработка различных материалов будут сохранять выброс ртути на земную поверхность и в атмосферу на относительно высоком уровне. Количество ртути, источником которой являются городские очистные сооружения и захороняемые на свалках отходы, вероятно, увеличится в будущем. Сжигание городских отходов также увеличивает поступление ртути в атмосферу. Несмотря на то что выбросы ртути в воду, согласно прогнозам, уменьшатся в ближайшие 50 лет, загрязненные донные отложения будут оставаться источником вторичного загрязнения, а в местах захоронения отходов их влияние будет особенно велико.

Распределение и миграция в водных системах

Формы нахождения в природных водах. Ртуть в природных водах может присутствовать в трех состояниях: элементарном (0), одновалентном (+1) и двухвалентном (+2). Формы нахождения ртути и их распределение зависят от pH и Eh среды, а также от характера и концентрации анионов, которые формируют стабильные комплексы с ртутью. В хорошо аэрируемых водах (Eh$\geqslant$0,5 В) двухвалентная ртуть преобладает, тогда как в восстановительных условиях превалирует элементарная ртуть. Присутствие достаточных количеств сульфид-иона даже при очень низких значениях окислительно-восстановительного потен-

Таблица 7.3. Антропогенные источники поступления ртути (в тоннах) на земную поверхность [108]

	1975 г.		1985 г.		2000 г.		2025 г.	
	Количество	% общего поступления	Количество	% общего поступления	Количество	% общего поступления	Количество	% общего поступления
Потребление	3352	69,1	4139	67,4	5466	82,7	7303	79,8
Сжигание топлива	107	2,2	71	1,2	143	2,2	568	6,2
Добыча и выплавка	107	2,2	71	1,1	143	2,2	142	1,6
Обработка различных материалов	142	2,9	214	3,5	286	4,3	568	6,2
Производство	1143	23,6	1643	26,8	571	8,6	568	6,2
Общее поступление	4851		6138		6609		9149	

циала стабилизирует двухвалентную ртуть в виде гидросульфида или сульфидных комплексов.

Взаимодействие с неорганическими лигандами. Среди неорганических анионов Hg^{2+} образует наиболее устойчивые ковалентные соединения с ионами хлоридов, коэффициент устойчивости которых $K = 10^{15}$. Двухвалентная ртуть гидролизуется до $Hg(OH)_2$ — преобладающей формы при $pH \geqslant 4$ для водных растворов, содержащих менее 10^{-5} моль хлоридов. При концентрациях хлоридов $\simeq 0{,}01$ моль область преобладания $Hg(OH)_2$

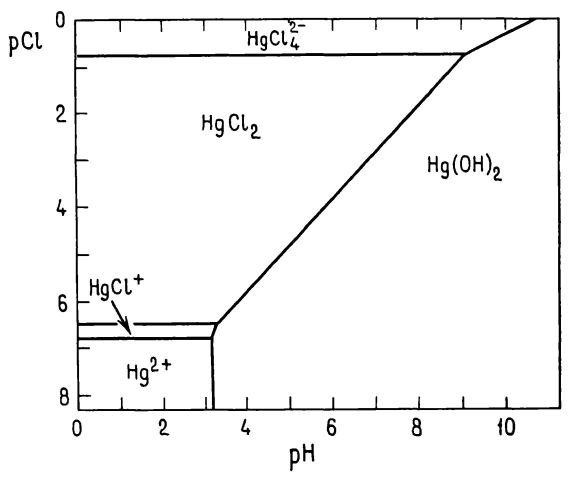


Рис. 7.2. Формы нахождения ртути в зависимости от содержания хлоридов и ионов водорода [60].

сдвигается до $pH \geqslant 6$. В хорошо аэрируемых водах, содержащих небольшое количество стабильных органических лигандов, в зависимости от pH и pCl [—lg (концентрация хлоридов)] ртуть находится в виде комплексных соединений с хлором и гидроксилом (рис. 7.2).

Взаимодействие с органическими лигандами. Ртуть образует стабильные комплексы с различными органическими лигандами. Особенно сильные ковалентные комплексы образуются с серосодержащими лигандами, такими, как цистеин, аминокислоты и оксикарбоновая кислота.

Растворенная ртуть связана с фракцией органических соединений с молекулярным весом порядка 500—100 000 [79]. В незагрязненных водах преобладают (~75%) фракции с низким молекулярным весом (<500). В промышленно загрязненных водах 66,4% ртути было связано с частицами, имеющими молекулярный вес более 100 000. Кроме того, отмечалась хо-

рошая корреляция между распределением ртути и растворенного органического углерода в различных по молекулярному весу фракциях. Увеличение солености воды сдерживает образование ртутьорганических комплексов.

В реке Оттава (Канада) ртуть была связана в основном с органическими соединениями, имеющими низкий молекулярный вес [79]. Кроме того, ртуть сильно связывалась с компонентами микробиологической питательной среды (рис. 7.3). Предполагается, что ионы металла могут проникать в бактериальные клет-

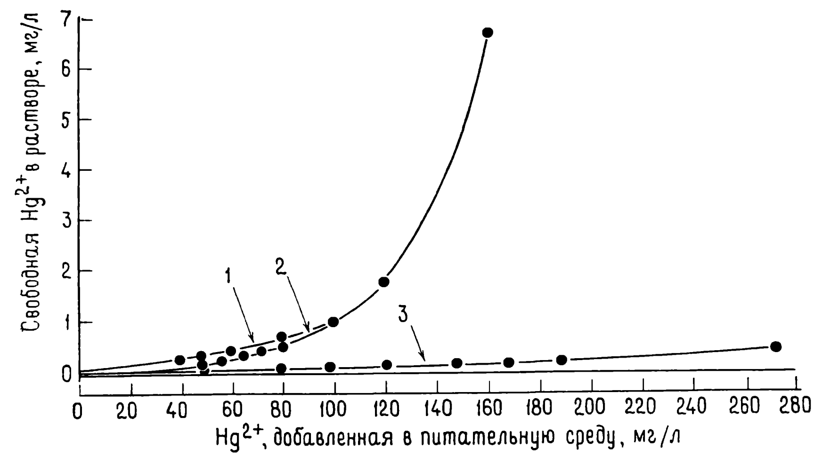


Рис. 7.3. Количество ртути Hg^{2+}, остающейся свободной после добавления ее в различную питательную среду [80]. *1* — среда Фута и Тейлора; *2* — среда Фута и Тейлора+дрожжевой экстракт и глюкозная среда; *3* — питательный бульон.

ки, при этом клетки эффективно конкурируют с компонентами питательной среды в связывании ионов [80].

Взаимодействие с твердыми частицами. Ртуть в природных водах интенсивно связывается с твердыми взвешенными частицами (табл. 7.4). Степень связывания зависит от pH, солености, Eh и присутствия органических лигандов в водной среде. Фактор концентрирования ртути между взвесью и раствором, рассчитанный по полевым и лабораторным данным, составляет 1,34—1,88·10^5. Таким образом, со взвешенными частицами (<20—0,45 мкм) связано в $\sim 10^5$ больше ртути, чем с растворенными, независимо от природы взвешенного материала. Используя названные коэффициенты и зная содержание ртути во взвеси, можно рассчитать наименьшие ее концентрации в растворе. Это, возможно, более точное определение, нежели прямое определение концентраций ртути в воде. Степень связывания микроэле-

ментов с твердыми частицами изменяется от уровня вандерваальсовых сил до сильных ковалентных связей.

Химические формы растворенной ртути определяют характер ее связывания со взвешенными частицами и время пребывания в водной массе. Процессы сорбции — десорбции ртути взвешенными частицами являются определяющими для судьбы металла в водных системах. Так, сорбция взвешенными частицами и последующая седиментация играют важную роль в удалении ртути из водных масс. Однако существующие знания в этой области динамики природных вод еще весьма фрагментарны.

Таблица 7.4. Взвешенные формы нахождения ртути в природных водах

Тип воды	Доля взвешенных форм, %	Содержание ртути во взвеси, мг/кг	Метод выделения	Литературный источник
Озерная вода	10—13	н. д.	Центрифугирование	[6]
Речная вода	83—96*	н. д.	Фильтрование	[44]
Речная вода	31—58	1,08—1,45	»	[74]
Речная вода	87	1,8	»	[99]
Эстуарная вода	96—98	4,3—4,9	»	[99]
Морская вода	96	9,6	»	[99]
Морская вода	>60	н. д.	»	[15]
Сточные воды (городские)	82	35,5	»	[99]

* Рассчитанные значения; н. д. — нет данных.

Поведение в донных отложениях. *Сорбция.* Темпы сорбции ртути зависят главным образом от физико-химических характеристик донных отложений. Рамамурти и Раст [82] установили, что интенсивность сорбции ртути донными отложениями коррелировала с такими факторами, как площадь поверхности > содержание органических веществ > ионообменная способность катионов > размеры частиц. В то же время константа связывания изменялась в ряду: содержание органических веществ > > размеры частиц >ионообменная способность катионов > > площадь поверхности. Кудо и Харт [58] обнаружили, что сорбция ртути возрастала в следующем порядке: древесные стружки > глина > песок. Они отмечают, что для песчаных донных отложений эффективная глубина поглощения ртути была менее 1 мм, кроме того, не наблюдалось существенных различий в темпах поглощения ртути между аэробными и анаэробными условиями. Связывание ртути и других тяжелых металлов с донными отложениями может резко меняться по интенсивности в зависимости от типа химической связи при сорбции,

а также при осаждении с железомарганцевыми оксидами и вхождении в кристаллические решетки минералов. Переход сорбированной донными отложениями ртути в водную массу зависит от коэффициентов распределения, которые в свою очередь отражают характеристики донных отложений и такие параметры окружающей среды, как pH, Eh, содержание Cl^- и природных и синтетических хелатирующих агентов. Рамамурти и Массальский [81] обнаружили, что ртуть интенсивно сорбируется на тех участках донных отложений, которые обогащены серой, но при этом не в стехиометрическом соотношении. Однако аккумуляция ртути отмечается не всегда, что, вероятно, связано: 1) с неравномерным распределением этих участков, 2) с недостаточными концентрациями ртути, 3) с десорбцией ртути в результате химических и биологических процессов.

Десорбция. Десорбция является медленным процессом, обусловливающим понижение качества воды даже после того, как источник загрязнения перестает существовать. Реймерс и Кренкель [86] установили незначительную десорбцию неорганической ртути из всех типов глин, органических веществ и песков. При этом порядок десорбции хлоридов ртути и метилртути был следующим: 1 : 10 для песков > 1 : 100 для глин > для органических веществ (количественно не зафиксировано). В целом десорбция была незначительной, за исключением иллита при высоких концентрациях хлоридов и pH>7 и песка при высоких концентрациях хлоридов. Рамамурти и Раст [82, 83] при изучении песка, ила и богатых органикой речных донных отложений установили следующий порядок катионного обмена при различных условиях:

$$Hg > Pb > Cu > Cd.$$

Они наблюдали также существенную десорбцию ртути при обработке донных отложений растворами NaCl и НТК — поверхностно-активного вещества и сильного хелатирующего агента в бытовых детергентах. Эти два растворителя выщелачивали почти равные количества ртути, которые согласуются с константами устойчивости для комплексов: $10^{15.15}$ ($HgCl_2$) и $10^{14.60}$ (Hg — НТК). Менее 1% ртути десорбируется при выщелачивании фульвокислотой. Кроме того, указано, что различная степень десорбции ртути с увеличением солености во многом зависит от природы и содержания серы в сорбентах.

Трансформация в водных системах

Ртуть образует в окружающей среде группу специфических металлоорганических соединений, которые разделяются на две категории: 1) соединения, в которых ртуть является амфифиль-

ной, т. е. связывается с одним органическим радикалом посредством ковалентной связи и с неорганическим анионом посредством электровалентной связи ($R—Hg^{d+}—X^{d-}$); 2) соединения, в которых ртуть является липофильной, т. е. связывается с двумя органическими радикалами посредством ковалентной связи ($R—Hg—R'$). Первая группа характеризуется водной и липидной растворимостью и устойчивостью в водной системе — например, ион метилртути ($CH_3—Hg^+$). Вторая группа включает неполярные соединения, почти нерастворимые в воде и очень летучие.

Ртуть поступает в водные системы из антропогенных источников загрязнения преимущественно в виде элементарной ртути, двухвалентного иона Hg^{2+} и ацетата фенилртути $C_6H_5Hg(CH_3COO)$. Установлено, что метилртуть является преобладающей формой, обнаруживаемой в рыбах из загрязненных вод. Существуют веские доказательства образования метилртути биологическим и небиологическим путем. Для метилирования ртути необходимо наличие свободных неорганических ионов ртути Hg^{2+} и донорных метилмолекул. Многие биогенные конечные продукты, обнаруживаемые обычно в водных системах, являются потенциальными агентами метилирования.

Биологическое метилирование может протекать как с участием ферментов, так и без них. Метилирование с участием ферментов требует присутствия организмов, активно участвующих в метаболических процессах. Установлены по крайней мере три ферментативные системы: 1) метионин — синтетаза; 2) ацетат — синтетаза; 3) метан — синтетаза. Метилирование без участия ферментов требует присутствия только метилдоноров, активно участвующих в метаболизме. В частности, показано, что одним из возможных путей синтеза метилртути является метилирование с участием метилкобаламинов (витамины B_{12}). При бактериальном метилировании анаэробы, факультативные анаэробы и аэробы метилируют ртуть, а интенсивность метилирования зависит от метаболического состояния названных организмов и содержания доступных ионов Hg^{2+}, что в свою очередь зависит от pH, Eh и присутствия органических комплексообразующих агентов. Изучение распределения метилртути в донных отложениях в природных и лабораторных условиях показало, что менее 1% общей ртути является органической.

Метилпроизводные свинца, олова и кремния могут включаться в трансметилирование ртути. Фотохимическое алкилирование ртути имеет место с метилдонорными атомами — уксусной и пропионовой кислотой, метанолом и этанолом. Абиотическое метилирование посредством щелочной экстракции стерильных почвенных образцов дало незначительное количество метилртути (0,001%) [89].

Микробиологическая деградация метилртути отмечается в загрязненных ртутью донных отложениях озер, рек и морей. Таким образом, попытки определить темпы метилирования и концентраций метилртути в донных отложениях дают возможность измерить содержание метилртути лишь в данный момент, а не истинные темпы синтеза метилртути. Восстановление Hg^{2+} до Hg^0 было описано как восстановление ацетата фенилртути до Hg^0 бактериями рода *Pseudomonas*.

Биогенный круговорот ртути в водной среде является комплексным процессом, включающим многие пути и различные реакции, которые зависят от свойств поступающих соединений ртути, физико-химического состава водных систем и метаболического состояния различных видов организмов. Продолжающееся комплексное изучение окружающей среды, несомненно, откроет много нового в понимании динамики ртути в экосистемах.

Уровни содержания в водных системах

Вода, атмосферные осадки и донные отложения. Концентрации растворенной ртути в незагрязненных пресных водах колеблются в пределах 0,02—0,1 мкг/л, а в морских водах — от $<$0,01 до 0,03 мкг/л (табл. 7.5). Существенная часть ртути в природных водах является связанной и мигрирует со взвешенным твердым веществом. Известно немного данных об уровнях содержания метилртути в пресных водах. Хотя в незагрязненных водных системах ее содержания менее 0,2—1 нг/л, в биоте отмечаются относительно высокие содержания (см. следующий раздел). Современные данные о снежных кернах Гренландии указывают на отсутствие систематического увеличения содержания в них ртути в результате глобального рассеяния.

Уровни общего содержания ртути в атмосферных осадках изменяются от $<$0,01 до $>$1,0 мкг/л [71]. Максимальные содержания, как правило, характерны для промышленных районов, в частности для хлорно-щелочных производств. Ртуть, присутствующая в воздухе, может эффективно удаляться во время интенсивных ливней, но в некоторых районах существенного снижения ее содержаний не наблюдается. Следует отметить, что известные концентрации ртути в атмосферных осадках могут быть не свободны от ошибок при опробовании (попадание пыли, поднятой ветром) и аналитических погрешностей. Атмосферная ртуть у земной поверхности представлена главным образом несколькими летучими формами [51]. Это показывает, что количество ртути, поступающей с дождями в океан, составляет $30 \cdot 10^8$ г/год (при 10 нг ртути на 1 л в атмосферных осадках над океанами). Газообразное нахождение ртути указывает на

Таблица 7.5. Содержание растворенной ртути (в мкг/л) в природных и сточных водах

Место отбора проб	Среднее (пределы колебаний)	Литературный источник	Место отбора проб	Среднее (пределы колебаний)	Литературный источник
Пресные воды					
Река Рейн	0,5(0,2—0,6)	[85]	Реки в промышленной зоне (США)	<0,5(0,0—6,8)	[21, 78, 44]
Незагрязненные реки и озера (Канада)	0,03(0,01—0,1)	[27]	Минерализованные воды (Тоскана)	—(0,01—0,2)	[22]
Полярные льды (Гренландия)	0,01(0,009—0,013)	[3]	Полярные льды, 1727—1981 гг. (Гренландия)	—(0,002—0,019)	[3]
Морские воды					
Японское море	0,005(0,004—0,005)	[65]	Залив Минамата	(1,6—3,6)	[47]
Гренландское море	0,125(0,016—0,364)	[16]	Северо-Восточная Атлантика (0—4030 м)	0,054(0,017—0,142)	[59]
Северо-Западная Атлантика (поверхностные воды)	0,007(0,002—0,011)	[28]	Северо-Восточная Атлантика (поверхностные воды)	0,015 (следы—0,034)	[32]
Срединно-Атлантический хребет (придонные воды)	1,09(0,87—1,42)	[17]	Северо-восточная часть Тихого океана (0—5000 м)	0,024(0,012—0,037)	[110]
Сточные воды					
Бумажная фабрика	—(2,0—3,4)	[95]	Завод по производству удобрений	—(2,6—4,0)	[95]
Плавильный завод	—(2,0—4,0)	[95]	Хлорно-щелочное производство	—(80—2000)	[95]
Различная промышленность	5440(1840—12 880)	[21]			

Таблица 7.6. Общее содержание ртути (в мг/кг сухого веса) в донных отложениях

Место отбора проб	Среднее (пределы колебаний)	Источник загрязнения	Литературный источник
Пресноводные донные отложения			
Озеро Дюфо (Канада)	0,26(0,07—0,14)	Природный	[100]
Озеро Дюпаке (Канада)	0,23(0,19—0,30)	»	[100]
Озеро Маджоре (Италия)	7,65(0,24—2,01)	Различная промышленность	[23]
Озеро Эри (США)	0,61(0,13—7,49)	То же	[23]
Озеро Мичиган (США)	0,15(0,03—0,38)	»	[23]
Озеро Онтарио (США)	0,66(0,03—2,10)	»	[23]
Озеро Верхнее (США)	0,08(0,004—0,06)	Природный	[23]
Река Альбенга (Италия)	—(63,5—688)	Промышленные и городские отходы	[4]
Река Тандер-Крик (Канада)	max. 38,0; max. 0,05*	Хлорно-щелочное производство	[37, 48]
Река Сена (Франция)	—(9,8—15,8)	Промышленные и городские отходы	[4]
Морские донные отложения			
Соленый марш (США)	0,6(0,27—1,70)	Хлорно-щелочное производство	[34]
Хов-Саунд (Канада)	0,49(0,03—8,8)	Целлюлозно-бумажное производство	[61]
Эстуарий реки Мерси (Великобритания)	2,2(0,01—14,3)	Различная промышленность	[20]
Эстуарий реки Темзы (Великобритания)	0,1(0,02—0,49)	То же	[98]
Эстуарий реки Лиффи (Ирландия)	2,1(0,1—4,6)	Целлюлозно-бумажное производство	[53]
Залив Минамата (Япония)	630(—)	Химические заводы	[64]
Восточно-Тихоокеанское поднятие (Гавайские острова)	0,06(0,2—0,24)	Природный	[18]

* Метилртуть.

более длительное время ее пребывания в атмосфере, чем ожидалось.

Как следует из табл. 7.6, имеется несколько «горячих точек» с очень высоким содержанием ртути в донных отложениях, представляющим собой потенциальную угрозу для водной среды даже после удаления источника загрязнения. Так, содержания ртути до 9000 мг/кг известны в донных отложениях рек

Кумано и Дзинцу в Японии в префектуре Тоёма (1970 г.). Эти значения примерно на 50% выше наблюдаемых в районе Ниигата и связаны с влиянием предприятий фармацевтической компании, расположенных на реке Кумано. Донные отложения, зараженные природными источниками, обычно содержат менее 1 мг ртути на 1 кг (табл. 7.6).

Водные растения. Самые высокие уровни содержания ртути характерны для морских видов, возраст которых более одного года (табл. 7.7). Как правило, содержания выше в старой основной ткани прикрепленных растений, нежели в молодых листьях.

В реке Неккар (ФРГ) максимальные содержания ртути в бентосных диатомеях и сине-зеленых водорослях достигали 0,8 мг/кг. Невысокие содержания характерны также для планктонных диатомей и сине-зеленых водорослей из сильно загрязненного озера Пяйянне (Финляндия), а в бентосных водорослях реки Агано (Япония) было обнаружено 9 мг ртути на 1 кг.

Приблизительно 20% общего количества ртути, обнаруженного в разделенных клетках диатомовых водорослей *Synedra ulna*, было абсорбировано, а около 50% аккумулировано во внутренних частях клеток [30], причем практически вся сорбированная ртуть поступала из раствора (менее 0,45 мкм) или в виде ионной формы. Глощенко [36] показывает, что неразделенные клетки морских диатомовых водорослей *Chaetoceros costatum* аккумулировали в два раза больше ^{203}Hg, нежели разделенные, что происходит, вероятно, в результате поверхностной абсорбции. Разделенные клетки при свете аккумулируют ^{203}Hg дольше, чем неразделенные. С другой стороны, темпы сорбции ртути как живыми, так и мертвыми клетками зеленых водорослей *Selenastrum capricorum* не зависели от освещенности. Следовательно, механизм поглощения осуществлялся, по-видимому, посредством начальной пассивной абсорбции.

Темпы абсорбции, возможно, зависят от вида водорослей, хотя четкой корреляции не выявлено. Не ясно также, какое количество ртути поступает в клетки, сорбируется на их поверхности или связывается с метаболитами.

Беспозвоночные. Относительное количество органических соединений ртути в морских и пресноводных беспозвоночных весьма изменчиво. Например, содержание метилртути в гастроподе *Littorina errorata* из соленого марша составляет всего 3—10% общего содержания ртути, а в крабе *Uca* sp. из того же района — 43—72% [34]. В бентосных беспозвоночных из загрязненной реки в США метилртуть составляет до 29—83% общего количества ртути [43]. Большинство отмеченных вариаций в содержании ртути могут быть связаны с различным положением организмов в цепи питания. В то же время пища большинства

Таблица 7.7. Общее содержание ртути (в мг/кг сухого веса) в некоторых морских и пресноводных растениях

Макроскопические или сосудистые виды	Среднее (пределы колебаний)	Место обитания	Источник загрязнения	Литературный источник
Ascophyllum nodosum	0,09(0,05—0,18)	Тронхеймс-фьорд (Норвегия)	Выплавка металлов, сточные воды	[41, 70]
Ascophyllum nodosum	3,1(0,08—20)	Хардангер-фьорд (Норвегия)	Выплавка металлов	[41, 70]
Сосудистые растения (5 видов)	0,07(0,02—0,14)	Озеро Пяйянне (Финляндия)	Целлюлозно-бумажные фабрики	[90]
Сосудистые растения (5 видов)	0,18(0,03—0,43)	Река Рур (ФРГ)	Различная промышленность	[26]
Фитопланктон, коловратки	0,21(0,03—0,72)	Озеро Пяйянне (Финляндия)	Целлюлозно-бумажные фабрики	[91]
Бентосные диатомеи	0,6(0,5—0,8)	Река Неккар (ФРГ)	Различная промышленность	[4]

беспозвоночных так различна, что трудно описать конкретный вид как травоядный или плотоядный. Трофическое положение организма зависит также от времени года, места обитания и конкуренции за пищу с другими видами. Следовательно, нет возможности предсказать уровни метилртути в каждом конкретном виде. Темпы метилирования зависят от физических и химических факторов окружающей среды. Например, увеличение солености снижает интенсивность метилирования вследствие вмешательства в данный процесс хлоридных ионов. Хотя относительное количество метилртути в пресноводных беспозвоночных больше, нежели в морских видах, вариабельность имеющихся данных не позволяет утверждать это однозначно.

Уровни общего содержания ртути в пресноводных планктоне и бентосе, как правило, превышают известные для морской биоты (табл. 7.8). Это отчасти объясняется меньшим размером водных систем суши, уровень загрязнения которых значительно выше. Кроме того, поскольку органические соединения ртути сорбируются организмами интенсивнее, нежели неорганические (см. ниже), низкие темпы метилирования в морских водах приводят к невысоким общим содержаниям ртути в биоте. Несмотря на многочисленность данных, в настоящее время невозможно выявить зависимость общих содержаний ртути в биоте от условий ее питания или трофического положения (табл. 7.8). Брайан [8], обобщив данные 65 статей, показал, что средние уровни содержания ртути в морских фильтраторах, всеядных и плотоядных организмах были равны соответственно 0,1—0,4; 0,2—0,3 и 0,1—0,4 мг/кг сухого веса, что также является отражением гетерогенности пищи и дифференцированного поглощения органических соединений.

Метилртуть поглощается беспозвоночными с пищей или непосредственно из воды значительно интенсивнее, чем неорганическая ртуть. Темпы ее аккумуляции увеличиваются с ростом температуры воды, а темпы выведения из организма ниже, чем выведения неорганических форм [88]. Кроме того, сорбция увеличивается с ростом концентраций ртути и хелатов в воде. Хотя, как установлено экспериментами, существенные количества хлоридов ртути и метилртути могут поступать непосредственно из воды, пища также является важным источником ртути в организмах некоторых видов беспозвоночных. Выявленные вариации темпов поглощения, несомненно, отражают различные условия экспериментов и видовое разнообразие организмов.

Рыбы. Большая часть ртути, обнаруженная в тканях рыб, представлена метилртутью. Якобс [49] обнаружил, что на CH_3Hg приходится до 70—98% общего содержания ртути в 11 морских видах, обитающих в морских прибрежных водах ФРГ. В съедобных мышцах консервированных и свежих рыб метилртуть со-

Таблица 7.8. Общее содержание ртути* (в мг/кг сухого веса) в некоторых морских и пресноводных беспозвоночных

Вид	Среднее (пределы колебаний)	Место обитания	Источник загрязнения	Литературный источник
Морские виды				
Копеподы, оболочники	0,32(0,06—0,69)	Залив Минамата (Япония)	Химичсские заводы	[45]
Ракообразные, коловратки, динофлагелляты	6,3(0,5—25,2)	Фьорды Норвегии	Добыча металлов	[96]
Моллюски (неидентифицированные)	—(11,4—39,0 сырой вес)	Залив Минамата (Япония)	Химические заводы	[105]
Декаподы (неидентифицированные)	—(1,0—36,0, сырой вес)	То же	То же	[105]
Mytilus edulis (мидии)	0,3(0 2—0,65)	Фьорды Норвегии	Добыча металлов	[101]
Пресноводные виды				
Ракообразные, коловратки, диатомеи	0,20(0,02—0,72)	Озеро Пяйянне (Финляндия)	Целлюлозно-бумажные фабрики	[91]
Рак (*Orconectes virilis*)	0,15(0,06—0,35, сырой вес)	Река Тандер-Крик (Канада)	Драгирование	[69]
Orconectes virilis	0,15(0,07—0,56, сырой вес)	Река Висконсин (США)	Различная промышленность	[94]
Личинки двукрылых насекомых (неидентифицированные)	0,52(0,08—1,43, сырой вес)	Река Норт-Форт-Холстон (США)	Хлорно-щелочное производство	[43]
Личинки трихоптер (неидентифицированные)	0,88(0,04—3,75, сырой вес)	То же	То же	[43]

* Данные для всего тела, за исключением раковины моллюсков.

ставляет соответственно 39,2—92,9 и 58,8—96,4% общего количества ртути в 11 морских и 7 пресноводных видах [14]. Отметим, что существующий ныне стандарт на предельные содержания ртути (0,5 мг/кг), используемый для контроля пищевых продуктов, предполагает наличие только метилированных соединений этого элемента.

Уровни общего содержания ртути обычно несколько выше в органах, нежели в мышечной ткани рыб. Например, отношение концентраций ртути в печени и мышцах черного марлина из Австралии составляло 1,4 : 1 [62], а средние содержания ртути в мышцах, печени и почках нескольких видов рыб из Средиземного моря — соответственно 0,30; 0,41 и 0,76 мг/кг сырого веса [9]. В то же время в мышцах окуня обыкновенного, обитающего в двух озерах Швейцарии, содержание ртути изменялось от 0,06 до 0,21 мг/кг, а в печени — от 0,03 до 0,14 мг/кг [42].

Рыбы, как и беспозвоночные, интенсивнее поглощают органические формы ртути, нежели неорганические. Темпы поглощения в большей степени зависят от температуры и в меньшей — от содержания липидов [63]. Хотя это наблюдение показывает, что содержание метилртути в рыбах должно изменяться в зависимости от сезона, прочие факторы окружающей среды, по-видимому, маскируют влияние колебания температур. Метилирование неорганической ртути может также происходить *in vitro* в печени и кишках рыб. Период полувыведения метилртути из организма рыб — наиболее длительный среди известных для других металлов. Например, для камбалы речной, щуки обыкновенной и угря речного приводятся следующие значения: 640, 780 и 1200 сут [50]. Темпы выведения, вероятно, не зависят от температуры окружающей среды и интенсивности метаболизма в рыбах.

Пути поглощения ртути у рыб исследовались в различных экспериментальных условиях. В частности, Кудо [57] показал, что период полувыведения общей ртути из стабильных абиотических донных отложений аквариума составлял 12—20 лет. Количество ртути, поглощаемое гуппи, широко варьировало (до 600%), однако период полувыведения был несоизмеримо меньше, чем для донных отложений, и составлял 38—75 дней. Не было обнаружено корреляции между темпами поглощения и размером и полом рыб. Хотя некоторые виды рыб поглощали значительные количества $^{203}Hg^{2+}$ непосредственно из воды аквариума [77], другие работы показывают, что донные отложения и водоросли являются основным источником поступления ртути в организмы травоядных беспозвоночных и рыб.

Хакансон [38] изучил влияние pH, трофического уровня водоема и загрязненных донных отложений на уровни накопления метилртути в щуке обыкновенной из ряда озер Скандинавии.

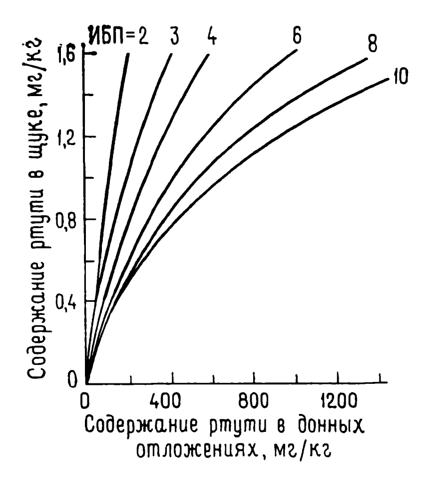


Рис. 7.4, *а*. **Зависимость содержания ртути в однокилограммовой щуке обыкновенной от ее концентрации в донных отложениях и ИБП при рН 5 [38].**

ИБП = 2
3
4
6
8
10
Содержание ртути в щуке, мг/кг
1,6
1,2
0,8
0,4
0
0
400
800
1200
Содержание ртути в донных отложениях, мг/кг

Рис. 7.4, *б*. Зависимость содержания ртути в однокилограммовой щуке от ее концентрации в донных отложениях и ИБП при рН 7 [38].

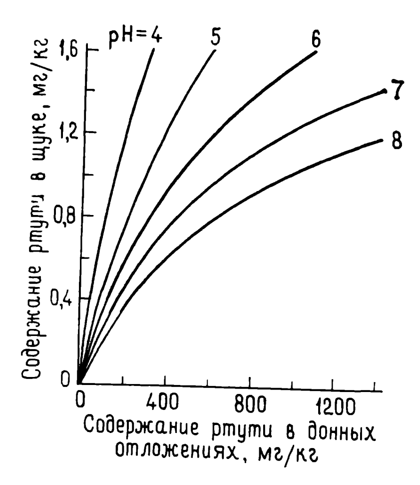


Рис. 7.4, *в*. Зависимость содержания ртути в однокилограммовой щуке обыкновенной от ее концентрации в донных отложениях и рН для водоемов с ИБП=4 [38].

ИБП=2
3
4
6
8
10
Содержание ртути в щуке, мг/кг
1,6
1,2
0,8
0,4
0
3
4
5
6
7
8
рН

Рис. 7.4, *г*. Зависимость содержания ртути в щуке обыкновенной от рН и ИБП при содержании ртути в донных отложениях 0,2 мг/кг [38].

В этом исследовании трофическое состояние было выражено как индекс биопродукции, который определялся измерением содержания органики и азота в донных отложениях. Высокие значения индекса (до 10) указывают на эвтрофное состояние водоема. Как следует из рис. 7.4, средние содержания ртути в однокилограммовой щуке обыкновенной прямо коррелируют с уровнем ее содержания в донных отложениях и обратно — со значениями pH и индекса биопродукции (ИБП). Таким образом, подкисление озер приводит к более интенсивному накоплению ртути в рыбах, в то время как известкование вод может привести к краткосрочному улучшению состояния водных систем. Более того, уменьшение трофического уровня озер в результате совершенствования систем обработки сточных вод может способствовать увеличению интенсивности метилирования в водной среде и последующему поглощению синтезируемой метилртути рыбами.

Природные источники ртутного загрязнения. *Водохранилища.* Высокие уровни содержания ртути часто обнаруживаются в рыбах, обитающих в недавно созданных водохранилищах, где нет поступления сточных вод. Например, общее содержание ртути в большом американском черном окуне из новых водохранилищ превышает 3,1 мг/кг сырого веса (табл. 7.9), а в некоторых видах рыб из водохранилищ, созданных 4—12 лет назад, уровни содержания были невысокими (0,5—1,4 мг/кг). Высокие темпы поглощения ртути рыбами в первом случае были связаны с повышенным ее содержанием в затопленных почвах. Кокс и др. [19] обнаружили в некоторых плотоядных рыбах из двухлетнего водохранилища до 1,2 мг ртути на 1 кг. Эти авторы показали, что уровни содержания ртути в недавно затопленных почвах почти в 7 раз выше, чем в грунтах старого ложа. Непосредственно после затопления темпы метилирования увеличиваются, и образующаяся метилртуть включается в цепь питания. Можно предположить, что донные отложения старых водохранилищ, характеризущиеся восстановительными условиями, увеличивают темпы связывания ртути с соединениями серы, а это в свою очередь делает ртуть менее доступной для живых организмов. В американских водохранилищах (возраст 35 лет) уровни содержания метилртути в рыбах, как правило, невысокие, даже несмотря на присутствие горнорудных предприятий (табл. 7.9).

Горные породы. Хотя среднее содержание неорганической ртути в континентальных отложениях составляет примерно 50 мкг/кг, некоторые типы руд, минералов и горных пород характеризуются более высокими уровнями ее содержания. Районы развития пород с высоким содержанием ртути приурочены к горным поясам и связаны главным образом с зонами нестабильного состояния земной коры, с вулканической и термальной

Таблица 7.9. Общее содержание ртути (среднее и пределы колебаний) в водохранилищах*

Водохранилище	Время после заполнения, годы	Вода, мкг/л	Донные отложения, мг/кг сухого веса	Биота, мг/кг сырого веса
Озеро Джокасси, Южная Каролина, США (1973—1974 гг.) [1]	1	0,04 (0,01—0,06)	0,04 (0,03—0,04)	Б.а.ч.о 3,11 (1,87—4,49)
Озеро Киови, Южная Каролина, США (1973—1974 гг.) [1]	4	—	—	Б.а.ч.о 1,39 (0,34—3,99)
Озеро Хартуэлл, Южная Каролина, США (1973—1974 гг.) [1]	12	—	—	Б.а.ч.о. 0,48 (0,38—0,68)
Озеро Сидар, Иллинойс	2	$\leqslant 0,01$	Озерные отложения 0,01 (0,00—0,02) Затопленные почвы 0,07 (0,01—0,15)	Б.а.ч.о 0,48 (0,14—1,20) Белый краппи 0,59 Ушастый окунь $\leqslant 0,20$
Водохранилище Американ-Фолс, Айдахо, США (1974 г.) [55]	35	0,87 (0,25—1,78)	0,42 (0,21—0,95)	Радужная форель 0,36 (0,05—1,20) Желтый окунь 0,19 (0,11—0,33) Американский сомик 0,17 (0,10—0,34) Черный краппи 0,37 (0,12—0,80)

* Б. а. ч. о. — большой американский черный окунь.

активностью. Существует ряд площадей с повышенным содержанием ртути в горных породах, в частности районы Эри, Онтарио и Арканзаса (рис. 7.5).

В щуке обыкновенной из рек этого пояса (Монтана) возрастом 6 и 10 лет содержалось соответственно 0,5 и 1,35 мг ртути на 1 кг сырого веса [76]. В канадском судаке и окуне содержа-

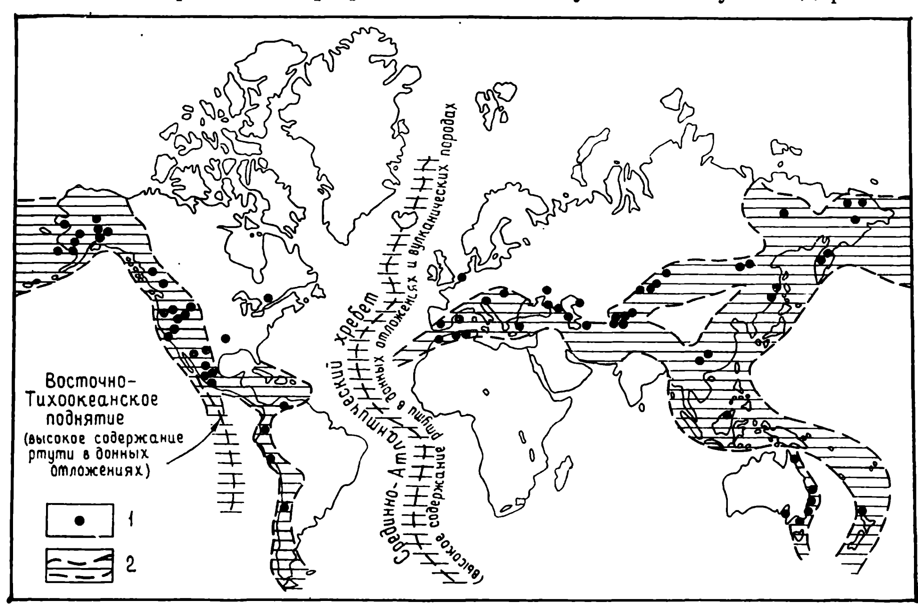


Рис. 7.5. Ртутнорудные пояса Земли [52]. *1* — главные месторождения ртути и перспективные участки; *2* — ртутнорудные пояса.

ние ртути достигало 0,5 мг/кг (возраст рыб 7 и 8 лет), а максимальное значение для краппи составляло 0,25 мг/кг. Озера, расположенные в пределах широкого развития докембрийских пород, также характеризуются повышенным содержанием ртути в различных компонентах среды. Так, было обнаружено [25], что общее содержание ртути в щуке обыкновенной и окуне из фоновых арктических и субарктических озер провинции Квебек (Канада) в среднем, как правило, превышало 1 мг/кг. Аналогичные уровни содержания ртути были установлены в рыбах из промышленных районов названной провинции. Многочисленными примерами природного «загрязнения» ртутью могут служить эстуарии и морские прибрежные территории. Так, Коли и др. [56] сообщают, что уровни содержания ртути в креветке и пяти видах рыб из Южной Каролины колеблются в пределах 0,1—0,6 мг/кг; в креветках из Персидского залива они составляли 0,1—0,9 мг/кг [75].

Токсичность

Водные растения и беспозвоночные. Все соединения ртути высокотоксичны для водных растений. Так, концентрация хлорида ртути 0,002—0,25 мг/л вызывает у растений задержку роста [40, 43]. Органические соединения ртути, как правило, более токсичны, нежели неорганические. Используя планктонные водоросли в качестве тестовых организмов, Мора и Фабрегас [68] показали, что нижний порог токсичности $HgSO_4$ составлял 0,15—0,20 мг Hg на 1 л воды, а соответствующие пороги для ацетата фенилртути и хлорида метилртути — 0,025—0,050 и 0,025 мг ртути на 1 л воды.

Некоторые факторы среды могут уменьшать токсичность соединений ртути для водорослей. Установлено, например, что ртуть и кадмий, ртуть и цинк при совместном воздействии проявляют синергизм, но в то же время в зависимости от концентраций металлов может иметь место и антагонизм [102]. Предварительная обработка организмов раствором с низким содержанием никеля может снижать токсическое воздействие ртути, что, возможно, связано с уменьшением активности поглощения ими соединений этого металла. Присутствие в воде органических хелатов и взвешенных частиц также способствует снижению токсичности ртутных соединений [46]. Токсичность часто коррелирует с pH и содержанием фосфатов и кальция в водной среде. Наличие у водорослей хорошо развитых оболочек клеток может существенно уменьшать их смертность, возможно, из-за снижения темпов поглощения ртути.

Острая токсичность хлорида ртути для морских и пресноводных беспозвоночных зависит от их видовой принадлежности, стадии развития и условий окружающей среды (табл. 7.10, 7.11). Микроскопические виды, такие, как коловратки, более чувствительны к воздействию, что связано с большой по сравнению с объемом площадью их тела, увеличивающей вероятность проникновения Hg^{2+} в клетки. Некоторые пресноводные олигохеты и морские полихеты показывают в лабораторных условиях значительную устойчивость к воздействию Hg^{2+}, что объясняет присутствие этих видов в сильно загрязненных природных водах. Было установлено, что яйцеклетки гастропод *Amnicola* очень стойки (LC_{50}, 96 ч=2100 мкг/л) к воздействию $HgCl_2$ [84]. В целом, несмотря на ограниченность данных, органические соединения ртути более токсичны для беспозвоночных, чем неорганические.

Увеличение жесткости воды уменьшает острую токсичность соединений ртути для пресноводных беспозвоночных (табл. 7.10); однако степень антагонизма ртуть/жесткость воды значительно ниже, чем для многих других металлов. Так, Олсон и Харрел [73]

Таблица 7.10. Острая токсичность соединений* ртути для некоторых пресноводных беспозвоночных

Вид	Токсичность, мг/л	Температура, °C	pH	Общая жесткость, мг/л	Растворенный кислород, мг/л	Литературный источник
Vorticella convallaria (простейшие)	0,005 (50% смертности, 12 ч)[а]	25	7	н. д.	н. д.	[92]
Paramecium caudata (простейшие)	0,62 (75% смертности, 1 ч)[б]	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	[67]
Philodina acuticornis (коловратки)	0,7—0,8 (LC_{50}, 96 ч)	20	7,4—7,9	25	н. д.	[10]
	1,6—2,1 (LC_{50}, 96 ч)	20	7,4—7,9	81	н. д.	[10]
Tubifex tubifex (олигохеты)	0,058 (LC_{50}, 48 ч)	20	6,3	0,1	н. д.	[7]
	0,066 (LC_{50}, 48 ч)	20	6,85	34,02	н. д.	
	0,082 (LC_{50}, 48 ч)	20	7,2	34,2	н. д.	
	0,100 (LC_{50}, 48 ч)	20	7,3	261	н. д.	
Nais sp. (олигохеты)	1000 (LC_{50}, 96 ч)	17	7,6	50	6,2	[84]
Amnicola sp. (брюхоногие моллюски)						[84]
Яйцеклетка	2,10 (LC_{50}, 96 ч)	17	7,6	50	6,2	[84]
Взрослые особи	0,08 (LC_{50}, 96 ч)	17	7,6	50	6,2	[84]
Gammarus sp. (амфиподы)	0,01 (LC_{50}, 96 ч)	17	7,6	50	6,2	[84]
Chironomus sp. (двукрылые)	0,02 (LC_{50}, 96 ч)	17	7,6	50	6,2	[84]

* Соединения, применяемые в опытах: [а] нитрат ртути; [б] ртутьнитратфенил; во всех других случаях — $HgCl_2$; н. д. — нет данных.

Таблица 7.11. Острая токсичность соединений* ртути для некоторых морских беспозвоночных

Вид	Токсичность, мг/л	Температура, °C	pH	Соленость, ‰	Растворенный кислород, мг/л	Литературный источник
Capitella capitata (полихеты)	<0,1 (LC_{50}, 96 ч)	н. д.	7,8	н. д.	н. д.	[87]
	0,1 (LC_{50}, 28 дней)	н. д.	7,8	н. д.	н. д.	
Neanthes arenceodentata (полихеты)	0,022 (LC_{50}, 96 ч)	н. д.	7,8	н. д-	н. д.	[87]
	0,017 (LC_{50}, 28 дней)	н. д.	7,8	н. д.	н. д.	
Rangia cuneata (двустворчатые моллюски)	5,1 (LC_{50}, 96 ч)	24	н. д.	1	н. д.	[73]
	10,0 (LC_{50}, 96 ч)	24	н. д.	5,5	н. д.	
	8,7 (LC_{50}, 96 ч)	24	н. д.	22	н. д.	
Mercenaria mercenaria (двустворчатые моллюски)	0,015 (LC_{50}, 12 дней)	25	н. д.	24	н. д.	[11]
Crassostrea virginica (устрицы)	0,012 (LC_{50}, 12 дней)	25	н. д.	24	н. д.	[11]
Crassostrea gigas (устрицы)	0,006 (LC_{50}, 48 ч)	20	8,1	33,8	6,5—8,0	[35]
Cancer magister (крабы)	0,021 (LC_{50}, 48 ч)[a]	20	8,1	33,8	6,5—8,0	[35]
	0,007 (LC_{50}, 48 ч)[a]	20	8,1	33,8	6,5—8,0	

* Соединения, применяемые в опытах: [a] нитрат ртути; во всех других случаях — $HgCl_2$; н. д. — нет данных.

обнаружили, что LC_{50} ртути для эстуарных двустворчатых моллюсков увеличивается при солености 5,5‰, но уменьшается при 22‰. Ряд соединений уменьшают токсичность ртути для беспозвоночных, а именно: NaCl, SO_3^{2-}, TeO_3^{2-} и TeO_4^{2-}.

Рыбы. Органические соединения ртути более токсичны для рыб, нежели неорганические. Например, LC_{50} (24 ч) хлорида метилртути для мальков и фингерлингов радужной форели составляют соответственно 0,084 и 0,125 мг/л, а LC_{50} (24 ч) хлорида ртути для фингерлингов — 0,90 мг/л [111]. Акияма [2] обнаружил, что ацетат фенилртути примерно в 7 раз токсичнее для *Oryzias latipes*, нежели $HgCl_2$.

Острая токсичность соединений ртути тесно связана с температурой окружающей среды. Летом, когда температура возрастает, вероятность гибели увеличивается с ростом содержания поллютантов в воде [63]. Кроме того, острая токсичность находится в обратной зависимости от содержания растворенного кислорода в воде. Можно предположить, что высокая температура и низкое, особенно рано утром, содержание растворенного кислорода в некоторых водах могут существенно увеличивать гибель рыб в результате ртутного загрязнения. Однако рыбы с жаберным дыханием были менее стойки, нежели рыбы с воздушным дыханием, как к прямому, так и к опосредствованному воздействию ртути.

При изучении устойчивости рыб к воздействию ртути на различных стадиях их развития было установлено, что на стадии икры они наиболее подвержены ртутной интоксикации. Например, LC_{50} (168 ч) неорганической ртути для икринок нерки были равны 4 мкг/л, а для мальков и смолта — 180—220 мкг/л [93]. Воздействие трех различных соединений ртути на эмбрионы (возрастом 1—11 дней) *Oryzias latipes* приводит к низким темпам выживания 1-, 2-, 3- и 10-дневных эмбрионов (рис. 7.6). Увеличение жесткости воды, вероятно, уменьшает токсичность соединений ртути, но Табата [104] обнаружил, что в начальной стадии токсикоза влияние жесткости незначительно.

Хроническое воздействие сублетальных доз ртути может проявляться также: 1) в подавлении интенсивности синтеза ферментов и протеинов в печени, почках и головном мозге; 2) в структурных изменениях эпидермальной слизи рыб; 3) в снижении жизнеспособности спермы, задержке эмбриогенеза и уменьшении выживаемости второго поколения мальков; 4) в ухудшении обонятельной функции, зрения и дыхания; 5) в уменьшении времени регенерации плавников рыб и конечностей амфибий; 6) в ухудшении способности к осморегуляции. Все это в итоге приводит к резкому снижению способности рыб к выживаемости и воспроизводству в природе. Так, рыбы с нарушенной обонятельной функцией испытывают значительные трудности

в поисках пищи, что приводит к уменьшению их размеров. Замедленная регенерация плавников увеличивает вероятность нападения хищников, а также затрудняет охоту. Снижение жизнеспособности спермы отражается в уменьшении размеров популяций. Кроме того, все отмеченные выше изменения могут приво-

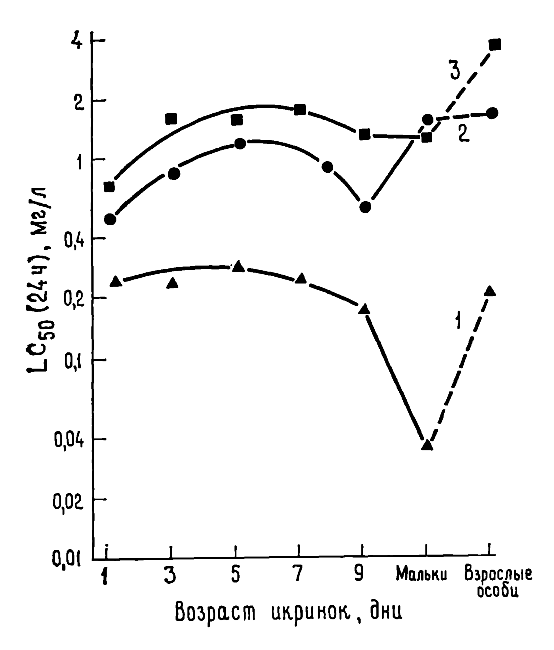


Рис. 7.6. Значения LC_{50} соединений ртути для *Oryzias latipes* на различных стадиях развития [2]. *1* — ацетат фенилртути; *2* — хлорид метоксиэтилртути; *3* — апсулам (upsulum).

дить к разнообразным изменениям в последующих поколениях рыб.

Для радужной форели острое воздействие неорганической ртути в начальный период проявляется в морфологических изменениях жабр. Жаберные изменения включают аккумуляцию клеточных обломков в ламеллярном эпителии, расширение ламеллярных эпителиальных клеток и ламеллярное слияние (рис. 7.7), что приводит к гибели рыб от асфиксии. Кроме того, ацидоз и несбалансированность содержаний хлоридов и гем также могут приводить к летальному исходу. Определенные нарушения в результате воздействия неорганической ртути наблюдаются в проксимальных участках почечных канальцев и в поджелудочной железе.

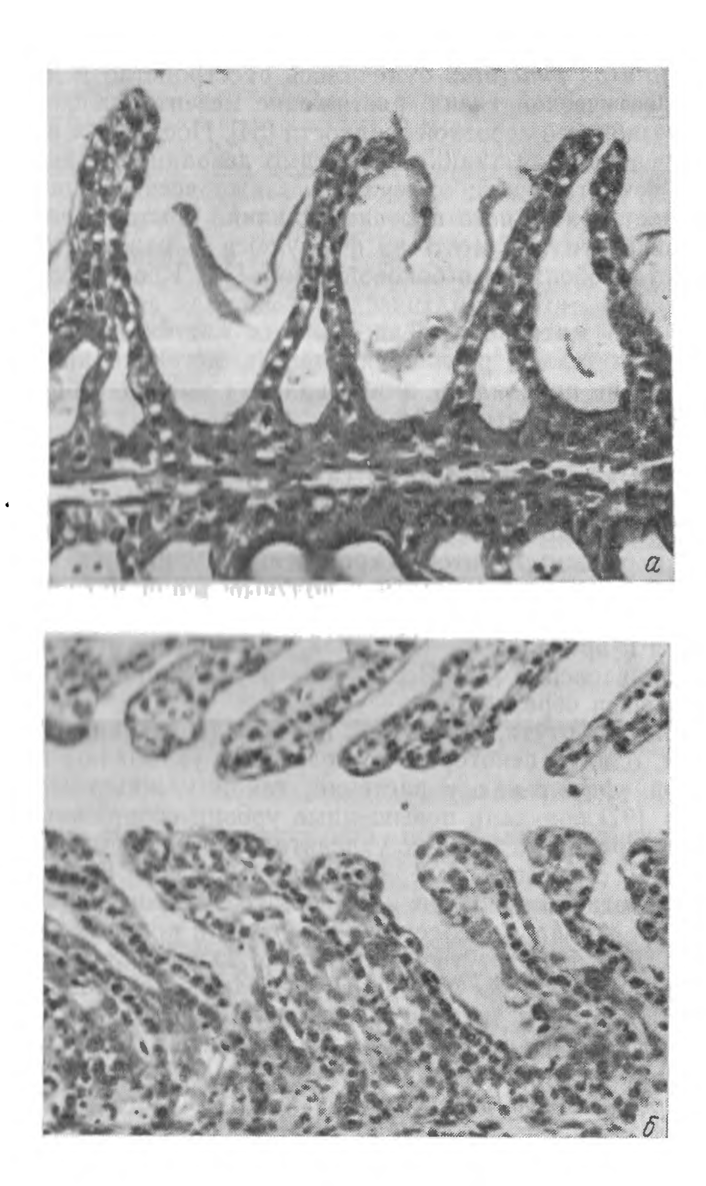


Рис. 7.7. Изменения в жабрах радужной форели, испытавшей воздействие неорганической ртути [24]: *а* — слияние пластинок; *б* — расширение эпителиальных клеток пластинок и аккумуляция клеточных обломков.

После 24 ч воздействия острой дозы хлорида метилртути в печени *Ictalurus punctatus* отмечались расстройство и дегенерация панкреатической ткани, растяжение мезентериальных сосудов и производство серозной жидкости [54]. После 96 ч воздействия панкреатическая ткань необратимо деградировалась и становилась некротической; отмечалась также десквамация эпителия в полостях желчного протока. Влияние концентрации неорганической ртути (0,5 мг/л) на фундулюса выражалось в нарушении систем обоняния и боковой линии [33]. Кроме того, имела место тяжелая цитоплазматическая и ядерная дегенерация всего клеточного материала. Для нервных клеток обонятельного органа наблюдалась различная степень дегенерации и, хотя гиперплазия не проявилась, эпителиальная выстилка обонятельных ямок была некротической.

Человек. Ртутьорганические соединения могут вызывать болезнь Минамата. Клиническими симптомами ртутной интоксикации являются атаксия, подавление периферического восприятия и рефлекса конечностей [71]. Поступившая в организм метилртуть переносится потоком крови и аккумулируется в почках, печени и головном мозге. Период полувыведения метилртути из организма человека, как правило, не более 70 дней, но может колебаться в пределах 35—189 дней, что зависит от человека и методов определения [71]. Все формы ртути удаляются с фекалиями, мочей и через волосы.

Соединения ртути, вероятно, не обладают канцерогенным действием, однако некоторые исследования указывают на цитологический эффект как у растений, так и у животных. Скёрвинг и др. [97] показали повышенные уровни содержания ртути в красных кровяных тельцах у девяти человек, употреблявших в пищу рыбу с высоким содержанием метилртути. Было показано, что частота лимфоцитов и лейкоцитов с хромосомным разрывом коррелировала с содержанием ртути в красных кровяных тельцах. Соединения ртути могут также: 1) замедлять репликацию ДНК у китайских хомячков; 2) замедлять размножение лейкозных клеток у мышей; 3) подавлять митозы в клетках глиомы мышей; 4) рассеивать и укорачивать хромосомы в корешках лука, что приводит к образованию клеток с одной или более недостающей или дополнительной хромосомой. Поскольку ртуть может проникать через плаценту, известны случаи тератогенного и эмбриотоксического эффекта. Харада [39] обнаружил, что у значительной части детей, рожденных женщинами, проживающими в районе залива Минамата, отмечены симптомы церебрального паралича. Гейл [31] показал, что у хомячков тератогенный эффект проявляется в дефекте вентральных стенок, растяжении перикардиальных полостей, расщеплении нёба, гидроцефалии и дефектах сердца.

Литература

1. *Abernathy, A. R., and P. M. Cumbie.* 1977. Mercury accumulation by largemouth bass (*Micropterus salmoides*) in recently impounded reservoirs. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 17: 595—602.
2. *Akiyama, A.* 1970. Acute toxicity of two organic mercury compounds to the teleost, *Oryzias latipes* in different stages of development. Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries 36: 563—570.
3. *Appelquist, H., K. O. Jensen, T. Sevel, and C. Hammer.* 1978. Mercury in the Greenland ice sheet. Nature 273: 657—659.
4. *Bartelt, von R. D., and U. Förstner.* 1977. Schwermetalle im staugeregelten Neckar untersuchungen and sedimenten, algen und wasserproben. Jber. Mitt. oberrhein. geol. Ver. 59: 247—263.
5. *Batti, R., R. Magnaval, and E. Lanzola.* 1975. Methylmercury in river sediments. Chemosphere 1: 13—14.
6. *Beneš, P., E. T. Gjessing, and E. Steinnes.* 1976. Interactions between humus and trace elements in fresh water. Water Research 10: 711—716.
7. *Bikovič Popovič, I., and M. Popovič.* 1977. Effects of heavy metals on survival and respiration rate of tubificid worms: Part I — Effects on survival. Environmental Pollution 13: 65—72.
8. *Bryan, G. W.* 1976. Some aspects of heavy metal tolerance in aquatic organisms. In: *A. P. M. Lockwood* (Ed.), Effects of pollutants on aquatic organisms. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 7—34.
9. *Buggiani, S. S., and C. Vannucchi.* 1980. Mercury and lead concentrations in some species of fish from the Tuscan coasts (Italy). Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 25: 90—92.
10. *Buikema, A. L., Jr., J. Cairns, Jr., and G. W. Sullivan.* 1974. Evaluation of *Philodina acuticornis* (Rotifera) as a bioassay organism for heavy metals. Water Resources Bulletin 10: 648—661.
11. *Calabrese, A., J. R. MacInnes, D. A. Nelson, and J. E. Miller.* 1977. Survival and growth of bivalve larvae under heavy-metal stress. Marine Biology 41: 179—182.
12. *Cammarota, V. A.* 1975. Mercury. In: Mineral facts and problems. Bureau of Mines, Washington, D. C.
13. Canadian Minerals Yearbooks. 1973—1979. Publishing Center, Department of Supply and Services, Ottawa, Ontario.
14. *Cappon, C. J., and J. C. Smith.* 1981. Mercury and selenium content and chemical form in fish muscle. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 10: 305—319.
15. *Carr, R. A., and P. E. Wilkniss.* 1973. Mercury: short-term storage of natural waters. Environmental Science and Technology 7: 62—63.
16. *Carr, R. A., J. B. Hoover, and P. E. Wilkniss.* 1972. Cold-vapor atomic absorption for mercury in the Greenland Sea. Deep Sea Research 19: 747—752.
17. *Carr, R. A., M. M. Jones, and E. R. Russ.* 1974. Anomalous mercury in near bottom water of a mid-Atlantic Rift Valley. Nature 251: 89—90.
18. *Cox, M. E., and G. M. McMurtry.* 1981. Vertical distribution of mercury in sediments from the East Pacific Rise. Nature 289: 789—792.
19. *Cox, J. A., J. Carnahan, J. DiNunzio, J. McCoy, and J. Meister.* 1979. Source of mercury in fish in new impoundments. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 23: 779—783.
20. *Craig, P. J., and S. F. Morton.* 1976. Mercury in Mersey estuary sediments, and the analytical procedure for total mercury. Nature 261: 125—126.
21. *Cranston, R. E., and D. E. Buckley.* 1972. Mercury pathways in a river and estuary. Environmental Science and Technology 6: 274—278.
22. *Dall'Aglio, M.* 1968. The abundance of mercury in 300 natural water sam-

ples from Tuscany and Latium (Central Italy). In: *L. H. Ahrens* (Ed.), Origin and distribution of the elements. Pergamon Press, New York, pp. 1065—1081.
23. *Damiani, V., and R. L. Thomas.* 1974. Mercury in the sediments of the Pallanza Basin. Nature 251: 696—697.
24. *Daoust, P. Y.* 1981. Acute pathological effects of mercury, cadmium and copper in rainbow trout. PhD thesis. University of Saskatchewan, Canada. 331 pp.
25. *Delisle, C. E., and R. L. Demers.* 1976. Le mercure dans le nord-ouest Québécois (situation actuelle et recommandations) 1976. Environment Canada, 55 pp.
26. *Dietz, V. F.* 1972. Die Anreicherung von Schwermetallen in submersen Pflanzen. GWF das Gasund Wasserfach, Wasser, Abwasser, 113: 269—273.
27. *D'Itri, F. M.* 1972. The environmental mercury problem. CRC Press, The Chemical Rubber Company.
28. *Fitzgerald, W. F., and C. D. Hunt.* 1974. Distribution of mercury in surface microlayer and in subsurface waters of the Northwest Atlantic Journal Rech. Atmos. 8: 629—637.
29. *Friberg, L., and J. Vostal.* 1972. Mercury in the environment. CRC Press, Cleveland.
30. *Fujuta, M., and K. Hashizume.* 1975. Status of uptake of mercury by the fresh water diatom, Synedra ulna. Water Research 9: 889—894.
31. *Gale, T. F.* 1980. Cardiac and non-cardiac malformations produced by mercury in hamsters. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 25: 726—732.
32. *Gardner, D.* 1975. Observations on the distribution of dissolved mercury in the ocean. Marine Pollution Bulletin 6: 43—46.
33. *Gardner, G. R.* 1975. Chemically induced lesions in estuarine or marine teleosts. In: *W. E. Rubelin, and G. Migaki* (Eds.), Pathology of fishes. University of Wisconsin Press, Madison, pp. 657—693.
34. *Gardner, W. S., D. R. Kendall, R. R. Odom, H. L. Windom, and J. A. Stephens.* 1978. The distribution of methyl mercury in a contaminated salt marsh ecosystem, Environmental Pollution 15: 243—251
35. *Glickstein, N.* 1978. Acute toxicity of mercury and selenium to *Crassostrea gigas* embryos and *Cancer magister* larvae. Marine Biology 49: 113—117.
36. *Glooschenko, W. A.* 1969. Accumulation of ^{203}Hg by the marine diatom *Chaetoceros costatum.* Journal of Phycology 5: 224—226.
37. *Gummer, W. D., and D. Fast.* 1979. Mercury in the sediments of Thunder Creek and the Moose Jaw river. Unpublished Report prepared by the Moose Jaw River Basin Working Group on Mercury, Water Quality Branch, Environment Canada, Regina, Saskatchewan.
38. *Håkanson, L.* 1980. The quantitative impact of pH, bioproduction and Hg-contamination on the Hg-content of fish (pike), Environmental Pollution (Series B) 1: 286—304.
39. *Harada, M.* 1978. Congenital Minamata disease: intrauterine methylmercury poisoning, Teratology 18: 285—288.
40. *Harriss, R. C., D. B. White, and R. B. Macfarlane.* 1970. Mercury compounds reduce photosynthesis by plankton. Science 170: 736—737.
41. *Haug, A., S. Melsom, and S. Omang.* 1974. Estimation of heavy metal pollution in two Norwegian fjord areas by analysis of the brown alga *Ascophyllum nodosum.* Environmental Pollution 7: 179—192.
42. *Hegi, H. R., and W. Geiger.* 1979. Heavy metals (Hg, Cd, Cu, Pb, Zn) in liver muscle tissue of fresh-water perch (*Perca fluviatilis*) of the Lake of Biel and the Walensee. Schweizerische Zeitschrift fuer Hydrologie 41: 94—107.

43. *Hildebrand, S. G., R. H. Strand, and J. W. Huckabee.* 1980. Mercury accumulation of fish and invertebrates of the North Fork Holston River, Virginia and Tennessee. Journal of Environmental Quality 9: 393—400.
44. *Hinkle, M. E., and R. E. Learned.* 1969. Determination of mercury in natural waters by collection on silver screens. In: Geological Survey Research. U. S. Geological Survey Professional Paper 650-D. pp. D251—D254.
45. *Hirota, R., M. Fujiki, and S. Tajima.* 1974. Mercury contents of the plankton collected in Ariake- and Yatsushiro-kai, Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries 40: 393—397.
46. *Hollibaugh, J. T., D. L. R. Seibert, and W. H. Thomas.* 1980. A comparison of the acute toxicities of ten heavy metals to phytoplankton from Saanich Inlet, B. C., Canada. Estuarine and Coastal Marine Science 10: 93—105.
47. *Hosohara, K., H. Kozuma, K. Kawasaki, and T. Tsuruta.* 1961. Total mercury in sea water. Nippon Kagaku Zasshi 82: 1479—1480.
48. *Jackson, T. A., and R. N. Woychuk.* 1979. A preliminary report on the geochemistry of mercury in polluted sediments of Thunder Creek, Saskatchewan: Unpublished report, National Water Research Institute, Western and Northern Region, at the Freshwater Institute, Winnipeg, Manitoba.
49. *Jacobs, G.* 1977. Total and organically bound mercury content in fishes from German fishing grounds. Zeitschrift fur Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung 164: 71—76.
50. *Järvenpää, T., M. Tillander, and J. K. Miettinen.* 1970. Methylmercury: half-time of elimination in flounder, pike and eel. Suomen Kemistilehti B43: 439—442.
51. *Johnson, D. L., and S. R. Braman.* 1974. Distribution of atmospheric mercury species near ground. Environmental Science and Technology 8: 1003—1009.
52. *Jonasson, I. R., and R. W. Boyle.* 1972. Geochemistry of mercury and origins of natural contamination of the environment. The Canadian Mining and Metallurgical Bulletin, January, 1972, pp. 1—8.
53. *Jones, G. B., and M. B. Jordan.* 1979. The distribution of organic material and trace metals in sediments from the River Liffey estuary, Dublin. Estuarine and Coastal Marine Science 8: 37—47.
54. *Kendall, M. W.* 1977. Acute effects of methyl mercury toxicity on channel catfish (*Ictalurus punctatus*) liver. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicoloby 18: 143—151.
55. *Kent, J. C. and D. W. Johnson.* 1979. Mercury, arsenic, and cadmium in fish, water, and sediment of American Falls Reservoir, Idaho, 1974. Pesticides Monitoring Journal 13: 35—40.
56. *Koli, A. K., S. S. Sandhu, W. T. Canty, K. L. Felix, R. J. Reed, and R. Whitemore.* 1978. Trace metals in some fish species of South Carolina Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 20: 328—331.
57. *Kudo, A.* 1976. Mercury transfer from bed sediments to freshwater fish (guppies). Journal of Environmental Quality 5: 427—430.
58. *Kudo, A., and J. S. Hart.* 1974. Uptake of inorganic mercury by bed sediments. Journal of Environmental Quality 3: 273—278.
59. *Leatherland, T. M., J. D. Burton, F. Culkin, M. J. McCartney, and R. J. Morris.* 1973. Concentrations of some trace metals in pelagic organisms and of mercury in Northeast Atlantic Ocean water. Deep Sea Research 20: 679—685.
60. *Lockwood, R. A., and K. Y. Chen.* 1973. Adsorption of Hg(II) by hydrous manganese oxides. Environmental Science and Technology 7: 1028—1034.
61. *Macdonald, R. W., and C. S. Wong.* 1977. The distribution of mercury in Howe Sound sediments. Unpublished manuscript, Pacific Marine Science Report 77—22, Department of Fisheries and the Environment, Institute of Ocean Sciences, Patricia Bay, Sidney, British Columbia, Canada, 51 pp.
62. *Mackay, N. J., M. N. Kazacos, R. J. Williams, and M. I. Leedow.* 1975.

Selenium and heavy metals in black marlin. Marine Pollution Bulletin 6: 57—60.
63. *Macleod, J. C., and E. Pessah.* 1973. Temperature effects on mercury accumulation, toxicity, and metabolic rate in rainbow trout (*Salmo gairdnei*). Journal of the Fisheries Research Board of Canada 30: 485—492.
64. *Matida, Y., and H. Kumada.* 1969. Distribution of mercury in water, bottom sediments and aquatic organisms of Minamata Bay, the River Agano and other water bodies in Japan. Bulletin of Freshwater Fisheries Research Laboratory 19: 73.
65. *Matsunaga, K., M. Nishimura, and S. Konishi.* 1975. Mercury in the Kuroshio and Oyashio regions and the Japan Sea, Nature 258: 224—225.
66. *Miller, D. R., and J. M. Buchanan.* 1979. Atmospheric transport of mercury. Report Series, Monitoring and Assessment Research Centre, Chelsea, University of London, 1979, 42 pp.
67. *Mills, W. L.* 1976. Water quality bioassay using selected protozoa, I. Journal of Environmental Science and Health A11: 491—500.
68. *Mora, B., and J. Fábregas.* 1980. The effect of inorganic and organic mercury on growth kinetics of *Nitzschia acicularis* W. Sm. and *Tetraselmis suecica* Buth. Canadian Journal of Microbiology 26: 930—937.
69. *Munro, D. J., and W. D. Gummer.* 1980. Mercury accumulation in biota of Thunder Creek, Saskatchewan. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 25: 884—890.
70. *Myklestad, S., I. Eide, and S. Melsom.* 1978. Exchange of heavy metals in *Ascophyllum nodosum* (L.) Le Jol *in situ* by means of transplanting experiments. Environmental Pollution 16: 277—284.
71. National Research Council of Canada. 1979. Effects of mercury in the Canadian environment. Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality, Ottawa, Canada, NRC Publication, No. 16739. 290 pp.
72. *Nriagu, J. O.* 1979. Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. Nature 279: 409—411.
73. *Olson, K. R., and R. C. Harrel.* 1973. Effect of salinity on acute toxicity of mercury, copper, and chromium for *Rangia cuneata* (Pelecypoda, Mactridae). Contributions in Marine Science 17: 9—13.
74. Ottawa River Project. 1977. Distribution and transport of pollutants in flowing water ecosystems. Final Report. University of Ottawa — National Research Council of Canada, Ottawa, 1077 pp.
75. *Parvaneh, V.* 1977. A survey on the mercury content of the Persian Gulf shrimp. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 8: 778—782.
76. *Phillips, G. R., T. E. Lenhart, and R. W. Gregory.* 1980. Relation between trophic position and mercury accumulation among fishes from the Tongue River Reservoir, Montana. Environmental Research 22: 73—80.
77. *Prabhu, N. V., and M. K. Hamdy.* 1977. Behavior of mercury in biosystems 1. Uptake and concentration in food chain. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 18: 409—417.
78. *Proctor, D. P., G. Kisvarsanyi, E. Garrison, and A. Williams.* 1973. Heavy metal content of surface and ground waters of the Springfield — Joplin areas, Missouri. In: *D. D. Hemphill* (Ed.), Trace substances in environmental health. Volume 7, Columbia, University of Missouri, pp. 63—73.
79. *Ramamoorthy, S., and D. J. Kushner.* 1975a. Heavy metal binding sites in river water. Nature 256: 399—401.
80. *Ramamoorthy, S., and D. J. Kushner.* 1975b. Binding of mercuric and other heavy metal ions by microbial growth media. Microbial Ecology 2: 162—176.
81. *Ramamoorthy, S., and A. Massalski.* 1979. Analysis of structure-localized mercury in Ottawa River sediments by scanning electron microscopy/ener-

gy-dispersive X-ray microanalysis technique, Environmental Geology 2: 351—357.
82. *Ramamoorthy, S., and B. R. Rust.* 1976. Mercury sorption and desorption characteristics of some Ottawa River sediments, Canadian Journal of Eearth Sciences 13: 530—536.
83. *Ramamoorthy, S., and B. R. Rust.* 1978. Heavy metal exchange processes in sediment-water systems. Environmental Geology 2: 165—172.
84. *Rehwoldt, R., Lasko, C. Shaw, and E. Wirhowski.* 1973. The acute toxicity of some heavy metal ions toward benthic organisms, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 10: 291—294.
85. *Reichert, J., K. Harberer, and S. Normann.* 1972. Untersuchungen über das Verhalten von Spurenelementen bei der Trinkwasser. Vom Wasser, 39: 137—146.
86. *Reimers, R. S., and P. A. Krenkel.* 1974. Kinetics of mercury adsorption and desorption in sediments. Journal Water Pollution Control Federation 46: 352—365.
87. *Reish, D. L., J. M. Martin, F. M. Piltz, and J. Q. Word.* 1965. The effect of heavy metals on laboratory populations of two polychaetes with comparisons to the water quality conditions and standards in southern California marine waters. Water Research 10: 299—302.
88. *Ribeyre, F., A. Delarche, and A. Boudou.* 1980. Transfer of methylmercury in an experimental freshwater trophic chain — temperature effects. Environmental Pollution (Series B) 1: 259—268.
89. *Rogers, R. D.* 1977. Abiological methylation of mercury in soil. U. S. Environmental Protection Agency, EPA-600/3-77-007.
90. *Särkkä, J., M. L. Hattula, J. Janatuinen, and J., Paasivirta.* 1978a. Chlorinated hydrocarbons and mercury in aquatic vascular plants of Lake Päijänne, Finland. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 30: 361—368.
91. *Särkkä, J., M. L. Hattula, J. Janatuinen, and J. Paasivirta.* 1978b. Mercury and chlorinated hydrocarbons in plankton of Lake Päijänne, Finland. Environmental Pollution 16: 41—49.
92. *Sartory, D. P., and B. J. Lloyd.* 1976. The toxic effects of selected heavy metals on unadapted populations of *Vorticella convallaria* var. *similis.* Water Research 10: 1123—1127.
93. *Servizi, J. A., and D. W. Martens.* 1978. Effects of selected heavy metals on early life of sockeye and pink salmon. Progress Report No. 39. International Pacific Salmon Fisheries Commission, New Westminster, B. C., Canada.
94. *Sheffy, T. B.* 1978. Mercury burdens in crayfish from the Wisconsin River, Environmental Pollution 17: 219—225.
95. *Shiber, J., E. Washburn. and A. Salib.* 1978. Lead and mercury concentrations in the coastal waters of North and South Lebanon. Marine Pollution Bulletin 9: 109—111.
96. *Skei, J. M., M. Saunders and N. B. Price.* 1976. Mercury in plankton from a polluted Norwegian fjord. Marine Pollution Bulletin 7: 34—36.
97. *Skerfving, S., K. Hansson, and J. Lindsten,* 1970. Chromosome breakage in humans exposed to methyl mercury through fish consumption. Archives of Environmental Health 21: 133—139.
98. *Smith, J. D., R. A. Nicholson, and P. J. Moore.* 1973. Mercury in sediments from the Thames estuary. Environmental Pollution 4: 153—157.
99. *Smith, S. B., A. Y. Hyndshaw, H. F. Laughlin, and S. C. Maynard.* 1971. Mercury pollution control by activated carbon. A review of field experience. Presented at the 44th Annual Water Pollution Control Federation Conference, San Francisco, California, October 1971.
100. *Speyer, M. R.* 1980. Mercury and selenium concentrations in fish, sediments,

and water of two northwestern Quebec lakes. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 24: 427—432.
101. *Stenner, R. D., and G. Nickless.* 1974. Distribution of some heavy metals in organisms in Hardangerfjord and Skjerstadfjord, Norway. Water, Air, and Soil Pollution 3: 279—291.
102. *Stratton, G. W., and C. T. Corke.* 1979. The effect of mercuric cadmium and nickel ion combinations on a blue-green alga. Chemosphere 8: 731—740.
103. *Suzuki, T.* 1977. Metabolism of mercurial compounds. In: *R. A. Goyer and M. A. Mehlaman,* Eds., Toxicology of trace elements, Halstead Press, New York, pp. 1—39.
104. *Tabata, K.* 1969. Studies on the toxicity of heavy metals to aquatic animals and the factors to decrease the toxicity II. The antogonistic action of hardness components in water on the toxicity of heavy metal ions. Bulletin of the Tokai Regional Fisheries Research Laboratory 58: 215—232.
105. *Takeuchi, T.* 1972. Distribution of mercury in the environment of Minamata Bay and the inland Ariake Sea. In: *R. Hartung, and B. D. Dinman* (Eds.), Environmental mercury contamination. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Michigan, pp. 79—81.
106. Unites States Minerals Yearbooks. 1973—1979. Bureau of Mines US Department of the Interior, Washington, D. C.
107. US National Academy of Sciences. 1977. An assessment of mercury in the environment. National Academy of Sciences, Washington, D. C.
108. *Watson, W. D., Jr.* 1979. Economic considerations in controlling mercury pollution. In: *J. O. Nriagu* (Ed.), The biogeochemistry of mercury in the environment. Elsevier-North-Holland Biomedical Press, Amsterdam, pp. 41—77.
109. *Weiss, H. V., M. Koede, and E. D. Goldberg.* 1971. Mercury in a Greenland ice sheet: evidence of recent input by man. Science 174: 692—694.
110. *Williams, R. M., K. J. Robertson, K. Chew, and H. V. Weiss.* 1974. Mercury in the South Polar Seas and in the Northeast Pacific Ocean. Marine Chemistry 2: 287—299.
111. *Wobeser, G.* 1975. Acute toxicity of methyl mercury chloride and mercuric chloride for rainbow trout (*Salmo gairdneri*), fry and fingerlings. Journal of the Fisheries Research Board of Canada 32: 2005—2013.

8. Никель

Химические свойства

Никель — серебристо-белый, ковкий и тягучий металл. Он обладает хорошей термо- и электропроводностью, умеренной прочностью и твердостью, хорошо полируется. В соединениях может проявлять валентность от —1 до +4, но наиболее распространенная степень окисления +2.

Соединения никеля известны человеку с 3500 г. до н. э. Они использовались в 327 г. до н. э. для чеканки монет в Бактрии (Северный Афганистан) и широко применялись в лечебных целях. В начале текущего столетия их употребление прекращено, после того как была установлена острая и хроническая токсичность никеля.

По характеру химического взаимодействия с донорными атомами никель классифицируется как промежуточный элемент между акцепторами жестких и мягких кислот. С этим связано образование никелем в земной коре разнообразных соединений: оксидов, карбонатов, силикатов с железом и магнием, а также сульфидов, арсенидов и теллуридов. Никель является одним из распространенных элементов Земли, составляя около 2% ее веса. Однако в земной коре содержится всего 0,01% Ni.

Потребление в среднем в день 200—300 мкг никеля, вероятно, достаточно для взрослого населения стран Запада. Важное значение никеля для организма человека обусловлено следующими факторами:

1. Положением никеля в периодической системе Менделеева относительно других хорошо известных незаменимых элементов.
2. Накоплением никеля (до 10 мг) в человеческом организме и способностью последнего регулировать его поглощение, особенно в период беременности.
3. Способностью никеля связываться с α-глобулином в плазме крови.
4. Пониженной ферментативной индукцией при недостатке никеля.

5. Необходимостью никеля в пищевом рационе цыплят и крыс.

6. Влиянием никеля на эффективность поглощения железа и последующее кроветворение.

Из вышесказанного очевидно, что никель играет большую роль в метаболизме, однако на практике недостаток его в питании человека и животных отмечается редко. В животных, растениях и микроорганизмах он конкурирует только с пятью жизненно важными элементами — кальцием, кобальтом, медью, железом и цинком. Антагонизм более характерен при совместном действии с медью, нежели с цинком. В случае острого избытка никель заметно влияет на детоксикационную активность и лечебный метаболизм печени, изменяя синтез и вызывая разрушение клеточного гема и уровня почечного глютатиона. Никелевый порошок и его соединения являются причиной различных раковых заболеваний у грызунов. У человека с воздействием никеля связаны как профессиональные раковые заболевания, так и заболевания, обусловленные загрязнением окружающей среды. В организм никель поступает преимущественно через дыхательные пути и с пищей. Перкутанное воздействие никеля на человека важно по своим десматопатологическим эффектам. Таким образом, очевидна как положительная, так и отрицательная роль никеля в гигиене окружающей человека среды.

Производство, использование и поступление в окружающую среду

Производство. Потребность в никеле для чеканки монет, гальваностегии и производства сплавов значительно возросла с 1850 г., что привело к резкому увеличению его мировой добычи (табл. 8.1). Среднегодовой темп роста мировой добычи за период 1900—1975 гг. составил 6,3%, что в пять раз превышает рост населения земного шара за тот же период [19].

Таблица 8.1. Производство никеля (в тыс. т) по десятилетиям в мире и Канаде [63]

Период, годы	Мир в целом	Канада	Период, годы	Мир в целом	Канада
1901—1910	7,5	3,0	1951—1960	145,0	111,9
1911—1920	20,5	16,0	1961—1970	321,1	195,0
1921—1930	30,7	25,0	1971—1980	740,0	222,0
1931—1940	54,4	47,2	2000*	2315,0	390,0
1941—1950	158,3	125,0			

* Оценка Министерства энергетики, шахт и ресурсов Канады (1976 г.)

В настоящее время никель широко используется в различных отраслях промышленности. Установлено, что в оставшиеся два десятилетия XX в. темп роста потребления никеля уменьшится на 3,5—4,5% вследствие ограниченности его мировых ресурсов.

Главным производителем никеля является Канада, за которой следуют Новая Каледония, страны южной части Тихого океана, СССР, Австралия и др. Добываются два типа никелевых руд — сульфидные и силикатные, составляющие соответственно 60 и 40% мировой добычи. Снижение спроса на никель в 1975 г. после рекордного потребления в 1974 г. повлекло за собой снижение его производства и в Канаде. Главные мировые производители снизили промышленные мощности (около 70%) в 1978 и 1979 гг., чтобы ликвидировать излишки продукции и остановить растущее падение цен на никель. Это произошло, несмотря на то что рекордное мировое потребление первичного никеля составило 753 640 т.

Ресурсы морского дна — марганцевые конкреции — обещают быть еще одним источником никеля, меди и кобальта для удовлетворения растущего в мире спроса на эти металлы. В ООН продолжается обсуждение вопроса о Морском праве, с тем чтобы сформулировать условия разведки и разработки ресурсов морского дна в нейтральных водах. Правовые, экономические и технологические проблемы необходимо решить до начала широкомасштабной добычи марганцевых конкреций. Необходимо учитывать также экономическую эффективность планируемых мероприятий. В решении экономических проблем добычи конкреций с морского дна участвуют пять консорциумов, представляющих интересы США, Канады, Японии, Нидерландов, ФРГ и Бельгии[1]. Три из них в течение 1978—1979 гг. закончили разработку проекта систем добычи и подъема руды с морского дна. Согласно оценкам, доля мирового производства первичного никеля из глубоководных конкреций достигнет к 2000 г. 20%.

Использование. Физические свойства никеля, такие, как коррозионная стойкость, высокая твердость и износоустойчивость в широком интервале температур, красивый внешний вид, хорошая термо- и электропроводность, способность образовывать разнообразные соединения обеспечили широкое применение данного металла. Никель в виде высокодисперсного порошка

[1] В середине 1984 г. США, Великобритания, ФРГ, Италия, Бельгия, Франция, Япония и Нидерланды подписали так называемую «Временную договоренность по вопросам глубоководных районов морского дна». Заключением этого соглашения сделана попытка обойти конвенцию ООН о Морском праве и легализовать стремление ряда империалистических монополий к захвату и разделу наиболее перспективных участков международного района морского дна. — *Прим. ред.*

может растворить водорода примерно в 17 раз больше своего объема. Это свойство позволило широко использовать никель при гидрогенизации.

Более 75% никеля используется для производства сплавов. Известно свыше 3000 различных сплавов, среди них нержавеющая сталь и сплавы стали, ковкое и литейное железо, купроникель и сплавы на основе никеля. Наиболее широко никель используется для производства нержавеющей стали, при нанесении гальванического покрытия и получения различных сплавов на основе этого металла. Добавление никеля в сплавы черных металлов улучшает механические, физические и химические свойства получаемых из них продуктов и изделий; это также увеличивает гибкость и податливость сплавов при их обработке. Нержавеющая сталь используется главным образом для производства железнодорожных рельсов и вагонов, в химической промышленности (производство удобрений), в производстве оборудования для пищевой промышленности, при рафинировании нефти, в архитектурных конструкциях. Сплавы стали применяться в тяжелом машиностроении, в производстве вооружения и инструментов. Некоторые сплавы не разрушаются даже при низких температурах и поэтому используются в морозостойких контейнерах для хранения жидкого природного газа. Ковкое и литейное железо широко применяются в промышленном оборудовании и производстве автомобилей. Сплавы никеля с железом входят в магнитные компоненты электротехнического оборудования. Купроникель вследствие высокой стойкости к коррозии используется в трубопроводах для соленой воды, для производства винтов и корпусов морских судов, на заводах по опреснению воды. Сплавы на основе никеля, содержащие один или более элементов — хром, молибден, титан, ниобий, — используются в химической, электронной, ядерной и авиационной промышленности. Никелево-хромовые сплавы длительное время использовались в бытовых обогревательных приборах и промышленных печах.

Чистый никель используется в гальваностегии и гальванопластике для производства бамперов и отделочных деталей автомобилей, бытовых приборов и водопроводных арматур. В промышленности никель идет на восстановление изношенных компонентов и переделку неправильно обработанных частей оборудования. Никель используется также в производстве никелево-кадмиевых батарей для различных источников питания и цинково-никелевых кислотных аккумуляторов, при нанесении керамики на металл, как катализатор при производстве пищевых жиров, в оборудовании для получения солнечной энергии.

Потребление никеля в США в 1975 г. сократилось на 30%

Таблица 8.2. Потребление никеля (в тыс. т) в США в различных отраслях промышленности в 1970—1979 гг. [63]

Области применения	1970 г.	1974 г.	1975 г.	1977 г.	1979 г.
Сталь					
Нержавеющая и термостойкая	37,1	67,0	34,7	48,3	63,3
Сплавы стали (исключая нержавеющую сталь)	19,0	21,1	18,5	16,2	18,3
Сверхпрочные сплавы	10,6	11,8	6,4	10,3	16,0
Сплавы меди и никеля	6,0	8,4	8,6	6,3	7,7
Сплавы для постоянных магнитов	2,2	4,8	3,0	0,7	0,6
Чистый никель и никелевые сплавы	32,5	40,1	33,8	29,0	37,3
Литейный чугун	4,5	4,8	4,0	3,4	4,3
Нанесение электролитического покрытия	22,3	23,8	17,4	19,8	25,9
Химические препараты	0,9	1,8	2,2	2,3	1,1
Другие области применения	6,6	5,7	4,6	4,8	3,9
Всего	141,7	189,3	133,2	141,1	178,4

по сравнению с 1974 г., а к 1979 г. резко увеличилось, почти достигнув рекордного уровня 1974 г. (табл. 8.2).

Поступление в окружающую среду. Общее количество никеля в водах Мирового океана в 10^4 раз больше, чем в водах суши, что соответственно составляет $8{,}4\cdot10^{11}$ и $3{,}4\cdot10^7$ кг [42]. Источниками поступления никеля в океан являются: речной сток — $1{,}35\cdot10^9$ кг/год; атмосферные выпадения — $2{,}5\cdot10^7$ кг/год; промышленный и городской сбросы — $3{,}8\cdot10^6$ кг/год; поступление из донных отложений, масса которого не определена. Время пребывания никеля в океане составляет примерно $2{,}3\cdot10^4$ лет, а в прибрежных водах южной Калифорнии — только 19 лет [26]. Аккумуляция никеля в океанических донных отложениях, рассчитанная на основе объема осаждения гидроксидов марганца и отношения Mn/Ni

Таблица 8.3. Глобальное поступление никеля из природных источников [41]

Источник	Глобальная продукция, млн. т/год	Поступление, тыс. т/год
Пыль, поднятая ветром	500	20
Вулканические частицы	10	3,8
Растительность	75	1,6
Лесные пожары	36	0,6
Морские соли, поднятые ветром	1000	0,04
Всего		26,04

Таблица 8.4. Глобальное антропогенное поступление никеля в 1975 г. [41]

Источник	Глобальная продукция/потребление, млн. т/год	Поступление, тыс. т/год
Первичное производство цветных металлов		
Медь	7,9	1,5
Свинец	4,0	0,34
Никель	0,8	7,2
Цинк	5,6	0,36
Вторичное производство цветных металлов	4,0	0,2
Производство железа и стали	1300	1,2
Промышленное использование	—	1,9
Сжигание угля	3100	0,66
Сжигание нефти и бензина	2800	27,0
Сжигание древесины	640	3,0
Сжигание отходов	1500	3,4
Производство фосфатных удобрений	118	0,6
Всего		47,36

в конкрециях, соотносится с количеством никеля, находящегося в продуктах разрушения континентальных пород, поступающих с речным стоком, и составляет $1,5 \cdot 10^9$ кг/год [26].

Глобальное поступление никеля из природных и антропогенных источников приведено в табл. 8.3 и 8.4. Необходимо отметить, что эти расчеты приблизительны вследствие неточности данных о выбросах и должны включать ретрансмиссию некоторого количества антропогенного никеля. Эродированные

Таблица 8.5. Мировое потребление и антропогенное поступление никеля [41]

Период, годы	Глобальное потребление, млн. т	Глобальное поступление, тыс. т
1850—1900	0,2	12
1901—1910	0,14	8,2
1911—1920	0,35	21
1921—1930	0,36	21
1931—1940	0,83	49
1941—1950	1,37	80
1951—1960	2,38	140
1961—1970	4,37	257
1971—1980	7,07	415
Всего	17,07	1003

почвенные частицы поставляют до 77% общего количества природного никеля, вулканические частицы — до 15%. Современное антропогенное поступление никеля в окружающую среду на 180% превышает природное (табл. 8.3, 8.4). Основным источником антропогенного поступления данного металла в окружающую среду является сжигание дизельного топлива, что составляет 57% общего антропогенного поступления. Около 25% поступает при получении никеля и его промышленном использовании (табл. 8.4). С 1930 г. потребление и, следовательно, антропогенный выброс никеля увеличивались почти вдвое в каждое десятилетие (табл. 8.5). Около 1 млн. т никеля (99% в нашем столетии) рассеялось в окружающей среде в результате промышленной деятельности человека. Например, содержание никеля в твердых частицах воздуха городов США в 12 раз превышает уровень его в земной коре.

Распределение и миграция в водных системах

Формы нахождения в природных водах. *Взаимодействие с неорганическими и органическими лигандами.* Двухвалентный никель образует стабильные комплексы с неорганическими и органическими лигандами. Неорганические комплексы включают галоиды, сульфаты, фосфаты, карбонаты и карбонилы. Органические лиганды с кислородом, азотом и особенно с донорными атомами серы образуют высокоустойчивые комплексы с никелем, тогда как гуминовые и фульвокислоты — умеренно устойчивые. Если отношение содержаний фульвокислота/никель превышает 2, то образуются растворимые соединения никеля с этими кислотами. Если же указанное отношение меньше 2, то никель имеет тенденцию к образованию при pH 8—9 нерастворимых соединений. Это может привести к его аккумуляции во взвешенном твердом веществе и в конечном счете в донных отложениях.

Перенос в природных водах. Относительное количество никеля, связанного со взвешенными речными частицами, может быть различным. Например, в реках Амазонке и Юконе до 97—98% никеля было связано со взвешенными частицами, тогда как в некоторых реках США и ФРГ — только 5—30% [65]. Высокая доля растворенного никеля (93%) в двух небольших реках штата Теннесси объясняется опробованием в меженный период, когда содержание взвешенных твердых частиц невелико [47].

Миграция никеля изучалась в двух речных системах — Амазонке (пример тропической реки с двумя годовыми пиками расхода) и Юконе (пример арктической реки с 35 резкими ко-

лебаниями расхода в течение года) [22]. Осажденные или соосажденные на поверхности частиц, а также кристаллические формы нахождения никеля составляют 80% общего его количества, примерно 15% связано с органическими веществами и 5% составляют растворимые и сорбированные формы. Содержание никеля во взвешенных частицах обратно пропорционально их размерам. Свыше 90% валового никеля переносится частицами размером 0,2—20 мкм. Предполагается, что никель кристаллических форм биологически недоступен, и, следовательно, можно считать, что биологически активный никель переносится на 70% в виде осажденных на поверхности частиц форм, на 20% в виде органических форм и на 8% в растворимой и сорбированной формах.

Ассоциация никеля с оксидами железа и марганца играет важную роль в переносе его в водных системах. Сравнительно невысокая доля никеля, связанного с оксидами железа и марганца (14 и 24%), характерна для рек Ямаски и Святого Франциска в провинции Квебек [59], тогда как для Амазонки и Юкона она составляет 44 и 48% соответственно [22]. На долю кристаллических (или остаточных) форм никеля приходится 38 и 31% в Амазонке и Юконе, а в реках Ямаске и Святого Франциска — 77 и 66%. В эпилимнионе и придонном слое (1 м над поверхностью дна) озера Мичиган содержание никеля во взвеси достигало соответственно 7—50 и 26—84% мг/кг [35]. Содержание взвешенного никеля в прибрежных водах и в открытой части озера Онтарио было 180 и 34 нг/л, что составляло до 40% его валового содержания в водной массе озера [44].

Аналогично поведение никеля, связанного с твердыми взвешенными частицами, в эстуариях. Например, около 95% никеля в Миссисипи, поступающего в Мексиканский залив, связано со взвешенными формами, что близко данным по Амазонке и Юкону. Естественно, содержание никеля снижается в результате разбавления прибрежных вод морскими по мере увеличения глубины. Поэтому обычно содержание его в загрязненных эстуариях имеет тот же порядок, что и в незагрязненных [56].

Около 80% общего количества никеля в сточных водах Лос-Анджелеса после первичной очистки находилось в растворенном состоянии (размер частиц $\leqslant$0,2 мкм) [18]. После вторичной очистки вследствие низкого содержания взвешенных частиц более 95% никеля было связано с растворенной формой. Хотя вторичная очистка удаляет менее 40% растворенного никеля, она весьма эффективна в отношении удаления взвешенных частиц (до 90—95%), с которыми выводилось до 80% взвешенных форм никеля. Высокие уровни содержания никеля в твердом веществе сточных вод, ливневом стоке и в стоках сухого периода также приводят к загрязнению прибрежных

донных отложений в районе южной Калифорнии. Изучение других систем очистки сточных вод показало, что источником никеля являются главным образом промышленность, городские и бытовые стоки, дождевой сток, шахтные отходы.

Концентрация и форма нахождения никеля в водных системах зависят от соотношения следующих процессов: коагуляции, осаждения, сорбции, комплексообразования и хелатирования с растворенными органическими и неорганическими лигандами. Хотя многие исследования проливают свет на физико-химический механизм названных процессов, их экстраполяция на природные воды до сих пор затруднительна и проблематична вследствие различия в свойствах, составе, содержании сорбентов и лигандов (органических и неорганических). Лабораторные исследования с использованием природных вод показали следующее: 1) растворимость большинства микроэлементов, в том числе никеля, не соответствует предсказанной на основе растворимости неорганических соединений; 2) комплексирование никеля с органическим веществом является важным процессом; 3) никель может находиться в виде коллоидных частиц, и из морской воды выводится только 15% его количества при взаимодействии с кальцием [55].

Таким образом, взвешенные частицы играют важную роль в удалении и миграции никеля в континентальных водах. В дальнейшем осаждение частиц происходит на границе река — океан. Выведение и осаждение взвешенного никеля имеют место в эстуариях, где эти процессы контролируются в основном содержанием железа и(или) марганца. В океанах никель включается в биогеохимические циклы, в которых участвуют и взвешенные твердые частицы.

Поведение в донных отложениях. Накопление никеля в донных отложениях, особенно в прибрежной зоне, отражает воздействие промышленных (гальваническое производство, производство аккумуляторов, фотогравировка) и бытовых источников загрязнения. Существенное значение имеют также поверхностный сток с городских территорий и удаление осадков сточных вод. В табл. 8.6 приведены содержания никеля в донных отложениях загрязненных и незагрязненных водных систем. Низкие содержания никеля в донных отложениях дельт по сравнению с русловыми обусловлены низким содержанием кислорода вследствие диагенетических процессов. Изучение форм нахождения никеля в донных отложениях эстуария и залива Святого Лаврентия показало, что 12—23% всего металла было необломочного происхождения и являлось биологически доступным [32]. Данная фракция никеля растворима в ацетатной кислоте и связана с тонкими фракциями органического материала, гидроксидами железа и зонами ионного обмена.

По сравнению с отобранными донными отложениями содержания никеля в гуминовых и фульвокислотах были выше, а 10% общего количества никеля было связано с органическим веществом [43]. При изучении прибрежных донных отложений бухты Лос-Анджелес были выявлены следующие формы на-

Таблица 8.6. Общее содержание никеля (в мг/кг сухого веса) в пресноводных и морских донных отложениях

Место отбора проб	Среднее (пределы колебаний)	Источник загрязнения	Литературный источник
Пресноводные отложения			
Река Кишон (Израиль)	19(11—31)	Промышленный, городской	[33]
Озеро Томпсон (Канада)	45(30—85)	Золотой рудник	[40]
8 рек в Садбери (Канада)	102(13—224)	Воздушное поступление, выплавка никеля	[29]
65 озер в Садбери (Канада)	120(30—630)	То же	[53]
28 озер в Садбери (Канада)	27(8—2700)	» Воздушное поступление, природный	[5]
Река Иллинойс (США)	27(3—24)	Промышленный, городской	[39]
Озеро Верхнее (Канада)	55(24—70)	Природный	[31]
Озеро Гурон (Канада)	59(30—95)	»	[31]
Морские отложения			
Залив Балтимор (США)	36(—)	Различная промышленность	[25]
Эстуарий реки Эмс (Нидерланды)	29(21—42)	То же	[52]
Эстуарий реки Рейн (Нидерланды)	41(19—59)	»	[52]
Прибрежные воды (Австралия)	8(9—14)	Природный	[32]
Эстуарий Байю-Чико (США)	7(1—76)	Различная промышленность	[49]
Залив Галвестон (США)	22(0,6—58)	То же	[61]
Канал Хьюстон-Шип (США)	34(15—63)	»	[61]

хождения никеля (при валовом содержании 18—47 мг/кг): растворимая (7—10 мкг/л), ионообменная (25 мкг/л), неостаточная (железомарганцевые конкреции, карбонаты, оксиды и гидроксиды, органические вещества, сульфиды) (37%) и остаточная (литогенная) [24]. Это показывает, что значительная доля никеля удаляется из морской воды в результате связывания с оксидами и гидроксидами железа и марганца.

Уровни содержания в водных системах

Вода, атмосферные осадки и донные отложения. Содержание растворенного никеля в незагрязненных водах суши обычно колеблется в пределах 1—3 мкг/л [56]. Под влиянием различных промышленных источников загрязнения его содержание может увеличиться до 10—50 мкг/л, в то время как в водах, приуроченных к интрузивным породам, оно составляет 200 мкг/л [4]. В озерах, расположенных вблизи заводов по выплавке никеля, атмосферное поступление обусловливает содержание растворенного никеля в 1—183 мкг/л [53]. Хотя содержание растворенного никеля в незагрязненных прибрежных морских водах значительно ниже (до 1,8 мкг/л), под влиянием антропогенного загрязнения оно может увеличиться до 2,5—15 мкг/л. Около 73% никеля, поступающего в Чесапикский залив (США), приносится реками, а в результате адвекции морской воды поступает 22% никеля, находящегося в водах залива [25]. Около 75% общего поступления никеля в залив Балтимор связано с промышленными источниками.

Атмосферные осадки в отдаленных районах мира характеризуются низким уровнем содержания никеля (0,02—5 мкг/л), о чем свидетельствует невысокая степень загрязнения снега и льда. Концентрации никеля значительно повышаются над городскими районами и в зависимости от вида промышленного загрязнения колеблются от 3 до 100 мкг/л. В большинстве случаев атмосферные осадки не поставляют значительных количеств никеля в природные воды. Однако Семпкин [53] установил, что высокое содержание (200—2000 мкг/л) этого элемента в воздухе вблизи заводов по выплавке никеля в Садбери (Канада) коррелировало с его содержанием в донных отложениях окрестных озер. Аналогичная корреляция между содержанием никеля в воздухе и почвах отмечается и в других промышленных районах мира [6].

Никель не является важным или широко распространенным загрязняющим элементом в донных отложениях водных систем (табл. 8.6). Некоторые из наиболее высоких содержаний (более 500 мг/кг сухого веса) были обнаружены в донных отложениях озер вблизи заводов в Садбери. В других промышленных районах мира его содержание в донных отложениях редко превышает 50—100 мг/кг, что нередко сравнимо со значениями для незагрязненных донных отложений (табл. 8.6).

Водные растения. Несмотря на широкое распространение никеля, его содержание в водных растениях сравнительно невысокое. По данным Бартелта и Фёрстнера [7], содержание никеля в бентосных водорослях реки Неккар колеблется в пределах 52—74 мг/кг сухого веса, а в реках Лейне (ФРГ) и Ду-

най (Австрия) составляет 3,0—288 мг/кг [1, 56]. Более высокие уровни содержания никеля (150—700 мг/кг) обнаружены в водорослях, населяющих водные системы близ плавильного завода в Великобритании [62]. То же самое можно сказать о *Potamogeton sp.* из района Садбери, в которых содержание Ni достигает 690 мг/кг сырого веса [29]. Как и следовало ожидать, фактор концентрирования (биота — вода) для Ni колеблется от $0,25 \cdot 10^3$ до $5 \cdot 10^3$, т. е. ниже, чем для многих других металлов.

В тканях морских и эстуарных растений также содержится небольшое количество никеля. Например, содержание его в *Ascophyllum nodosum* и *Fucus vesiculosus,* населяющих прибрежные воды Уэльса, колеблется в пределах 4,5—8,9 мг/кг, при этом фактор концентрирования равен $4,6-6,8 \cdot 10^3$ [21]. Более высокие содержания никеля (1—22 мг/кг) были обнаружены в *A. nodosum* из Тронхеймс-фьорда в Норвегии [34], в то время как в 9 видах растений из прибрежных вод Индии они колебались в пределах 0,5—39,1 мг/кг [2].

Интенсивность поглощения никеля водными растениями увеличивается с ростом его содержания в воде и вследствие применения фосфатов. Большая часть поглощаемого металла проникает глубоко в клетки, тогда как оставшаяся часть свободно сорбируется внешними их оболочками. Как и у других металлов, сорбция никеля растениями снижается в присутствии хелатов. Хотя точный механизм поглощения никеля растениями неизвестен, можно предполагать, что в большинстве случаев имеют место процессы ионного обмена. К ним относятся освобождение кальция и других катионов из клеток растений и последующее замещение их Ni^{2+}. Интенсивность обмена зависит от pH культуры и уменьшается со временем в результате сокращения участков связи.

Беспозвоночные. Поскольку содержание никеля в водорослях и других продуктах питания, как правило, невысокое, сравнительно мало данных и о значимых его концентрациях в пресноводных и морских беспозвоночных. Содержание никеля в мягких тканях моллюска *Anodonta anatina* из Темзы колеблется в пределах 0,1—45,9 мг/кг сухого веса [38]. Эти значения являются наиболее высокими для данных моллюсков в пределах Великобритании. Максимальное содержание никеля в моллюсках и ракообразных из района Садбери составляет 29—39 мг/кг сырого веса [29]. В мягких тканях моллюсков, полихет, морских ежей и анемон из прибрежных вод Ливана содержание никеля изменяется от $<0,1$ до 40 мг/кг сухого веса [54], а в двустворчатом моллюске *Scrobicularia plana* из незагрязненных вод Англии достигает 11,9 мг/кг сухого веса [15]. В некоторых других гастроподах и двустворчатых моллюсках

Таблица 8.7. Средние содержания (в мг/кг сухого веса) никеля в различных тканях беспозвоночных

Вид	Место обитания	Ткань	Концентрация	Литературный источник
Anodonta anatina (двустворчатый моллюск)	Река Темза (Великобритания)	Мантия	35,0	[38]
		Гребень	37,8	[38]
		Пищеварительная железа	18,1	[38]
		Почки	138,8	[38]
		Гонады	24,3	[38]
		Нога	9,4	[38]
		Приводящая мышца	6,6	[38]
Scrobicularia plana (двустворчатый моллюск)	Эстуарии (Великобритания)	Мантия и сифон	3,2	[15]
		Пищеварительная железа	43,1*	[15]
		Нога и гонады	3,9	[15]
Кальмар	Мексиканский залив (США)	Мышцы	2,5	[27]
		Внутренности	1,7	[27]
		Перо	0,8	[27]
Penaeus aztecus (коричневая креветка)	То же	Мышцы	1,4	[27]
		Наружный скелет	6,2	[27]
		Внутренности	5,7	[27]
Carcinus maenus (зеленый краб)	Эстуарии (Великобритания)	Мышцы (сырой вес)	6,2	[66]
		Жабры	6,7	[66]
		Гепатопанкреас	9,0	[66]
		Гемолимфа	12,3	[66]

* Максимальное значение.

из различных незагрязненных и загрязненных районов мира содержится до 0,3—<9,5 мг Ni на 1 кг сухого веса [30, 64]. Таким образом, никель не может рассматриваться как существенный и широко распространенный загрязнитель тканей беспозвоночных, за исключением отдельных районов местообитания организмов.

Наиболее высокие содержания никеля характерны для тканей с высокой метаболической активностью (табл. 8.7). Это почки, пищеварительные органы, а в некоторых случаях внешние скелеты ракообразных. Как правило, уровни содержания никеля в мышцах ниже, чем в других тканях. Поэтому

данные об уровнях концентрации этого элемента в мышцах не могут являться основой при биомониторинге качества водной среды.

В результате изменения температуры воды и условий существования валовые содержания никеля в беспозвоночных характеризуются сезонными вариациями. Так, максимальные уровни содержания никеля (~4 мг/кг) в мидии *Mytilus edulis* отмечаются в апреле и мае, тогда как в осенний период они значительно ниже и составляют примерно 0,5 мг/кг сухого веса [30]. Содержание никеля в мягких тканях половозрелых женских особей двустворчатых моллюсков *Choromytilus meridionalis* было в два раза выше, чем в аналогичных мужских [64]. Как правило, с увеличением размеров и возраста организмов содержание никеля может возрастать либо оставаться постоянным. Поскольку для молодых особей характерен более активный обмен веществ, они более интенсивно поглощают никель. Брайан и Хаммерстоун [15] показали, что поглощение никеля двустворчатым моллюском *Scorbicularia plana* протекает значительно медленнее, чем свинца, цинка, кадмия, и сравнимо с поглощением серебра, меди и хрома. Поступление никеля в организм происходит в основном с пищей или непосредственно из воды, что определяется видом организма.

Рыбы. Один из наиболее ярких примеров влияния загрязнения никелем на рыб приводится Хатчинсоном и др. [29] в реках и озерах района Садбери. Средние содержания никеля в шести исследованных видах рыб были примерно равными и изменялись от 9,5 до 13,8 мг/кг сырого веса (табл. 8.8). Уровни содержания в рыбах из других промышленных районов значительно ниже и редко превышают 1 мг/кг. То же самое характерно и для большинства морских рыб. Однако, по данным Райта [66], в некоторых видах рыб северо-восточного побережья Англии содержание Ni достигает 0,5—7,2 мг/кг. Поскольку явного промышленного воздействия здесь не отмечается, данные уровни обусловлены природными факторами. Аналогичные случаи отмечены и в ряде других районов мира, в частности у побережья Израиля [51] и в бухте Лос-Анджелес [20]. Однако, как правило, для большинства изученных районов содержание никеля в рыбах не превышает 1,0 мг/кг, а в мышцах оно несколько ниже, чем в печени, почках и жабрах (табл. 8.8). Несмотря на ограниченность данных, гонады содержат никеля больше, чем мышцы, а содержание в жировой ткани в целом ниже, чем в мышцах.

В цепи питания никель не накапливается. Так, в реке Иллинойс средние содержания этого металла в донных отложениях, беспозвоночных и мышцах всеядных и хищных рыб составляли соответственно 27 мг/кг сухого веса, 11, 0,18 и

Таблица 8.8. Среднее содержание никеля (в мг/кг сырого веса) в различных тканях рыб, обитающих в зоне влияния никелевых рудников в Садбери (Канада) и в прибрежных водах Великобритании и Новой Зеландии

Вид	Мышцы	Печень	Почки	Жабры	Гонады	Жировая ткань
Садбери [29]						
Американский сомик-кошка	9,5	10,7	11,8	11,1	—	—
Щука обыкновенная	13,3	15,4	27,7	17,3	—	—
Окунь ушастый	12,5	17,0	17,3	31,7	—	—
Красный ящероголов	12,9	14,5	14,1	12,2	—	—
Окуневые	13,8	14,4	51,6	16,0	—	—
Чукучан	13,2	16,5	14,0	12,6	—	—
Прибрежные воды [66] (Великобритания)						
Треска	2,3	2,5	4,6	3,3	4,2	1,6
Лиманда	7,1	2,4	2,0	—	—	—
Пикша	0,5	1,7	3,6	3,4	—	0,5
Пинагор	3,4	4,0	5,5	—	—	3,2
Камбала морская	2,8	10,8	6,0	—	9,0	4,2
Шпрот европейский	7,2	2,1	3,8	4,5	—	2,0
Прибрежные воды (Новая Зеландия) [12] 8 видов	0,03	0,26	0,35	0,56	0,20	—

0,13 мг/кг сырого веса [39]. В водных растениях, беспозвоночных и рыбах из района Садбери содержания никеля были 3—690, 4—39 и 9,5—13,8 мг/кг сырого веса соответственно [29]. Как правило, корреляции между содержанием никеля в мышцах организмов и в продуктах их питания отсутствуют. Однако уровни его содержания в печени северной щуки обыкновенной и хищного желтого судака были значительно выше, чем во всеядных рыбах (табл. 8.8). Имеется немного данных о зависимости уровней содержания никеля в почках рыб от возраста и размеров последних. Известно, что содержание никеля в мышцах увеличивается или остается постоянным по мере роста рыб. Однако в целом процессы поглощения никеля рыбами изучены еще недостаточно.

Токсичность

Водные растения. В различных условиях никель менее токсичен для водных растений, нежели ртуть, медь, кадмий, серебро и таллий, но более токсичен, чем свинец и цинк. Как правило, существенное снижение интенсивности фотосинтеза и темпов роста растений отмечается при содержаниях 0,1—0,5 мг/л. Однако изменения в составе некоторых видов бентосных водорослей отмечаются и при 0,002 мг/л [45], а при кон-

центрации 723 мг/л у *Elodea canadensis* интенсивность фотосинтеза снижается на 50% [13]. Эти различия, несомненно, обусловлены доступностью свободных ионов никеля для растений и присутствием органических и неорганических хелатов в водной среде во время опытов. Таким образом, необходимо тщательно учитывать условия экспериментов, чтобы правильно выделить различные токсические эффекты. Кроме того,

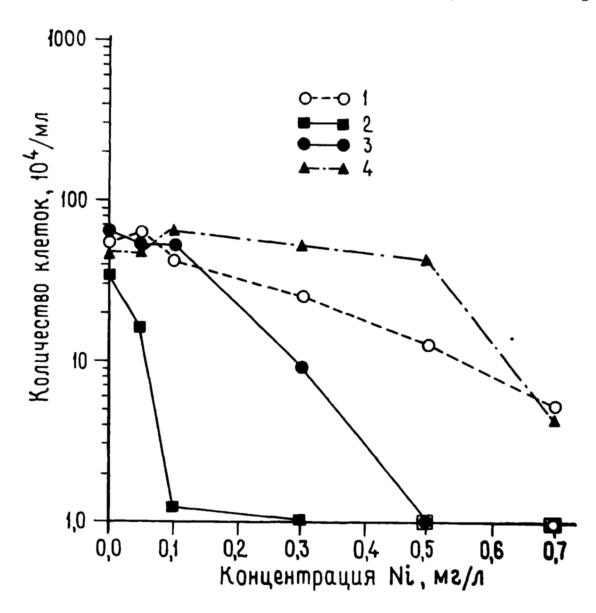


Рис. 8.1. Интенсивность роста четырех видов водорослей при различных концентрациях никеля. Измерения проводились после 12-дневного воздействия [28]. *1 — Chlorella vulgaris*; *2 — Scenedesmus acuminata*; *3 — Haematococcus capensis*; *4 — Chlamydomonas eugametas.*

чувствительность к воздействию никеля во многом зависит от вида растения. Например, изучение 12-дневного влияния концентрации никеля 0,10 мг/л на популяцию *Scenedesmus acuminata* показало уменьшение плотности этого вида на 95%. Опыты по изучению влияния аналогичной концентрации на три других вида не выявили каких-либо изменений (рис. 8.1).

При совместном влиянии никеля и ртути, никеля и меди на многие виды растений отмечается синергизм, а при совместном воздействии никеля и кадмия, никеля и цинка, никеля, кадмия и ртути — антагонизм. Так, предварительная обработка водорослей никелем или ртутью снижает токсичность кадмия. Высокая жесткость воды и наличие в воде хелатов также уменьшают токсичность никеля.

Многие виды водорослей могут адаптироваться к высоким содержаниям никеля в воде. Так, рост неадаптировавшихся штаммов *Scenedesmus acutiformis* прекращается при 0,5 мг Ni на 1 л [57], однако некоторые виды водорослей из загрязненных озер продолжают размножаться и при содержании никеля 1,5 мг/л. В отличие от меди предварительное воздействие невысоких концентраций никеля не приводит к развитию у водорослей толерантности. Кроме того, адаптировавшиеся штаммы водорослей поглощали значительно больше никеля, чем неадаптировавшиеся, хотя они продолжали размножаться.

Беспозвоночные. Никель является одним из наименее токсичных тяжелых металлов. Для пресноводных беспозвоночных LC_{50} (48—96 ч) изменяется от 0,5 до 20 мг/л. Как правило, никель менее токсичен, нежели ртуть, кадмий, медь, свинец и серебро, а в зависимости от условий окружающей среды он может быть и менее опасным, нежели цинк, хром и мышьяк. Несмотря на то что LC_{50} никеля для морских и эстуарных беспозвоночных обычно колеблются в пределах 0,5—10 мг/л, известны случаи выживания отдельных особей при содержаниях до 50—500 мг/л. Подобные колебания обусловлены доступностью для организмов свободных ионов металла и зависят от условий эксперимента. Восприимчивость к интоксикации не может быть непосредственно связана с таксономическим положением или возрастом беспозвоночного. Следовательно, при биомониторинге должны использоваться беспозвоночные разного вида и возраста.

Острая токсичность никеля может быть снижена при добавлении кальция, магния и других катионов. Например, LC_{50} (48 ч) для олигохеты *Tubifex tubifex* увеличивается в 750 раз при возрастании жесткости воды с 0,1 до 261 мг/л [11]. Антагонизм и синергизм никеля с другими химическими элементами изучены еще недостаточно, тем не менее приведенные выше данные для водных растений могут быть использованы и для беспозвоночных.

Хроническое воздействие сублетальных концентраций никеля приводит главным образом к снижению темпов роста организмов. Так, при концентрации никеля LC_5 у устрицы *Crassostrea virginica* не было отмечено снижения темпов роста, а при LC_{50} оно было заметно [16]. Аналогичная ответная реакция отмечена у кладоцеры *Daphnia magna,* тогда как у морского ежа (*Lytechinus pictus*) эмбрионы при концентрации $NiCl_2$ ниже 10^{-3} М не развиваются [8, 60]. Как и следовало ожидать, для некоторых видов беспозвоночных умеренные концентрации никеля (0,03—0,05 мг/л) снижают плодовитость, темпы воспроизводства и нарушают дыхательные функции [8, 60].

Рыбы. Никель, как правило, менее токсичен для рыб, нежели медь, ртуть, свинец, цинк, кадмий, серебро, хром и мышьяк. Так, LC_{50} (48—96 ч) для взрослых особей изменяется от 5 до 100 мг/л. Для молодых особей отмечаются более низкие значения сублетальных концентраций. Например, для оплодотворенной икры карпа и его однодневных мальков LC_{50} (72 ч) составляют соответственно 6,1 и 6,2 мг/л [10].

Острая токсичность никеля существенно снижается в морской воде вследствие присутствия катионов макроэлементов. Так, для радужной форели она снижается в 5 раз при увеличении содержания $CaCO_3$ от 10 до 200 мг/л [14]. Предварительная обработка рыб водой с высоким содержанием катионов также снижает воздействие никеля. Токсичность возрастает при совместном действии никеля и меди, а также никеля, меди и цинка.

Хотя воздействие концентрации никеля 1,6 мг/л не оказывало быстрого влияния на рост и выживание гольяна, было отмечено 50%-ное снижение плодовитости и выживания икринок данного вида через 5 мес после воздействия [48]. Есть данные, что содержание никеля 3—4 мг/л не оказывает влияния на выживание икринок карпа [10]. Однако доля мальков с врожденным уродством повышалась в этих экспериментах от 23 до 100% при номинальных концентрациях никеля 3 и 7 мг/л. Аналогичные результаты получены при воздействии на золотистого карася 0,1—10 мг никеля на 1 л воды [10]. Другие сублетальные эффекты полностью не изучены. В то же время установлено, что никель может служить причиной уменьшения количества лимфоцитов, поступающих в мозг пресноводных *Colisa fasciatus* [3]. Отмечались также соответствующее увеличение гематокрита и гемоглобина и замедление реакции осаждения эритроцитов. Никель понижал также диффузионную способность жабр и содействовал увеличению толщины жаберных пластинок. Это приводило к гибели рыб от асфиксии и было связано с высоким содержанием никеля в жабрах. Хотя влияние никеля на жабры происходит быстро, при перенесении радужной форели в чистую воду она может выздороветь.

Человек. Никель в микроколичествах необходим для человека. Острая токсичность этого элемента по-разному проявляется в зависимости от его соотношений с кальцием, кобальтом, медью, железом и цинком. Участие никеля в образовании и разрушении клеточных гем обусловлено степенью его связи с серой и структурой образующихся комплексов. Элементарный никель, обладая высокой активностью, сорбируется взвешенными в воздухе частицами, а его поступление через дыхательные пути может быть главной причиной присутствия в орга-

низме городских жителей. Эпидемиологические исследования рабочих, связанных с производством рафинированного никеля, показывают, что он и его соединения могут вызывать раковые заболевания полостей носа и горла, а также легких [46, 36]. Злокачественные почечные опухоли могут возникать у крыс при внутрипочечном введении никеля. Тератогенные эффекты, такие, как экзенцефалия, ломкость ребер и расщепление нёба, имеют место у млекопитающих, испытавших воздействие различных соединений никеля [23, 58].

Литература

1. *Abo-Rady, M. D. K.* 1980. Aquatic macrophytes as indicator for heavy metal pollution in the River Leine (West Germany). Archiv fuer Hydrobiologie 89: 387—404.
2. *Agadi, V. V., N. B. Bhosle, and A. G. Untawale.* 1978. Metal concentration in some seaweeds of Goa (India). Botanica Marina 21: 247—250.
3. *Agrawal, S. J., A. K. Srivastava, and H. S. Chaudhry.* 1979. Haematological effects of nickel toxicity on a freshwater teleost, *Colisa fasciatus.* Acta Pharmacologica et Toxicologica 45: 215—217.
4. *Agrawal, Y. K., K. P. S. Raj, and M. R. Patel.* 1978. Metal contents in the drinking water of Combay. Water, Air, and Soil Pollution 9: 429—432.
5. *Allan, R. J.* 1975. Natural versus unnatural heavy metal concentrations in lake sediments in Canada. In: *T. C. Hutchinson* (Ed.), Proceedings of 1st International Conference on Heavy Metals in the Environment, Volume II, Part 2, University of Toronto Institute for Environmental Studies, Toronto, Canada, pp. 785—808.
6. *Anderson, J. W., R. G. Riley and R. M. Bean.* 1978. Recruitment of benthic animals as a function of petroleum hydrocarbon concentrations in the sediment. Journal of the Fisheries Research Board of Canada 35: 776—790.
7. *Bartelt, R. D., und U. Förstner.* 1977. Schwermetalle in staugeregelten Neckar. Untersuchungen an sedimenten, algen und wasserproben. Jahresber. Mitt. Oberrheinischen Geol. Ver. 59: 247—263.
8. *Biesinger, K. E., and G. M. Christensen.* 1972. Effects of various metals on survival, growth, reproduction, and metabolism of *Daphnia magna.* Journal of the Fisheries Research Board of Canada 29: 1691—1700.
9. *Birge, W. J., and J. A. Black.* 1980. Aquatic toxicology of nickel, In: *J. O. Nriagu* (Ed.), Nickel in the environment. Wiley, New York, pp. 349—366.
10. *Blaylock, B. G., and M. L. Frank.* 1979. A comparison of the toxicity of nickel to the developing eggs and larvae of carp (*Cyprinus carpio*). Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 21: 604—611.
11. *Brkoviać-Popović, I., and M. Popović.* 1977. Effects of heavy metals on survival and respiration rate of tubificid worms: Part I — Effects on survival. Environmental Pollution 13: 65—72.
12. *Brooks, R. R., and D. Rumsey.* 1974. Heavy metals in some New Zealand commercial sea fishes. New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research 8: 155—166.
13. *Brown, B. T., and B. M. Rattigan.* 1979. Toxicity of soluble copper and other metal ions to *Elodea canadensis*, Environmental Pollution 20: 303—314.
14. *Brown, V. M.* 1968. The calculation of the acute toxicity of mixtures of poisons to rainbow trout. Water Research 2: 723—733.
15. *Bryan, G. W., and L. G. Hummerstone.* 1978. Heavy metals in the burrowing

bivalve *Scrobicularia plana* from contaminated and uncontaminated estuaries. Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom 58: 401—419.
16. *Calabrese, A., J. R. MacInnes, D. A. Nelson, and J. E. Miller.* 1977. Survival and growth of bivalve larvae under heavy-metal stress. Marine Biology 41: 179—184.
17. Canadian Minerals Yearbooks. 1900—1979. Publishing Center, Department of Supply and Services, Ottawa, Ontario.
18. *Chen, K. Y., C. S. Young, T. K. Jan, and N. Rohatgi.* 1974. Trace metals in wastewater effluents, Journal Water Pollution Control Federation 46: 2663—2675.
19. *Duke, J. M.* 1980. Nickel in rocks and ores, In: *J. O. Nriagu* (Ed.), Nickel in the Environment. Wiley, New York, pp. 27—50.
20. *Emerson, R. R., D. F. Soule, and M. Oguri.* 1976. Heavy metal concentrations in marine organisms and sediments collected near an industrial waste outfall. In: Proceedings of International Conference on Environmental Sensing and Assessment, Volume 1, Las Vegas, Nevada, September 15—19, 1975, pp. 1—5.
21. *Foster, P.* 1976. Concentrations and concentration factors of heavy metals in brown algae. Environmental Pollution 10: 45—53.
22. *Gibbs, R. J.* 1977. Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon rivers. Geological Society of America Bulletin 88: 829—843.
23. *Gilani, S. H., and M. Marano.* 1980. Congenital abnormalities in nickel poisoning in chick embryos. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 9: 17—22.
24. *Gupta, S. K., and K. Y. Chen.* 1975. Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments. Environmental Letters 10: 129—158.
25. *Helz, G. R.*, 1976. Trace element inventory for the northern Chesapeake Bay with emphasis on the influence of man. Geochimica et Cosmochimica Acta 40: 573—580.
26. *Hodge, V., S. R. Johnson, and E. D. Goldberg.* 1978. Influence of atmospherically transported aerosols on surface ocean water composition. Geochemical Journal 12: 7—20.
27. *Horowitz, A., and B. J. Presley.* 1977. Trace metal concentrations and partitioning in zooplankton, neuston, and benthos from the south Texas outer continental shelf. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 5: 241—255.
28. *Hutchinson, T. C.* 1973. Comparative studies of the toxicity of heavy metals to phytoplankton and their synergistic interactions. Water Pollution Research in Canada 8: 68—90.
29. *Hutchinson, T. C., A Fedorenko, J. Fitchko, A. Kuja, V. Van Loon, and J. Lichwa.* 1975. Movement and compartmentation of nickel and copper in an aquatic ecosystem. In: *D. D. Hemphill* (Ed.), Trace substance in environmental health — IX. A symposium. University of Missouri Press, Columbia, pp. 89—105.
30. *Karbe, L., C. H. Schnier, and H. O. Siewers.* 1977. Trace elements in mussels (*Mytilus edulis*) from coastal areas of the North Sea and the Baltic. Multielement analyses using instrumental neutron activation analysis. Journal of Radioanalytical Chemistry 37: 927—943.
31. *Kemp, A. L. W., J. D. H. Williams, R. L. Thomas, and M. L. Gregory.* 1978. Impact of man's activities on the chemical composition of the sediments of Lake Superior and Huron. Water, Air and Soil Pollution 10: 381—402.
32. *Knauer, G. A.* 1977. Immediate industrial effects on sediment metals in a clean coastal environment. Marine Pollution Bulletin 8: 249—254.
33. *Kronfeld, J., and J. Navrot.* 1974. Transition metal contamination in the Qishon River system, Israel. Environmental Pollution 6: 281—288.

34. *Lande, E.* 1977. Heavy metal pollution in Trondheimsfjorden, Norway, and the recorded effects on the fauna abd flora. Environmental Pollution 12: 187—198.
35. *Leland, H. V.* 1975. Distribution of solute and particulate trace elements in southern Lake Michigan. In: *T. C. Hutchinson* (Ed.), Proceedings of 1st International Conference on Heavy Metals in the Environment, Volume II, University of Toronto Institute for Environmental Studies, Toronto, Canada, pp. 709—730.
36. *Lessard, R., D. Reed, B. Maheux, and J. Lambert.* 1978. Lung cancer in New Caledonia, a nickel smelting island. Journal of Occupational Medicine 20: 815—817.
37. *Loring, D. H.* 1979. Geochemistry of cobalt, nickel, chromium, and vanadium in the sediments of the estuary and open Gulf of St. Lawrence. Canadian Journal of Earth Sciences 16: 1196—1209.
38. *Manly, R., and W. D. George.* 1977. The occurrence of some heavy metals in populations of the freshwater mussel *Anodonta anatina* (L.) from the River Thames. Environmental Pollution 14: 139—154.
39. *Mathis, B. J., and T. F. Cummings.* 1973. Selected metals in sediments, water, and biota in the Illinois River. Journal Water Pollution Control Federation 45: 1573—1583.
40. *Moore, J. W.* 1981. Epipelic algal communities in a eutrophic northern lake contaminated with mine wastes. Water Research 15: 97—105.
41. *Nriagu, J. O.* 1979. Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. Nature 279: 409—411.
42. *Nriagu, J. O.* 1980. Global cycle and properties of nickel. In: *J. O. Nriagu* (Ed.), Nickel in the environment. Wiley, New York, pp. 1—26.
43. *Nriagu, J. O., and R. D. Coker.* 1980. Trace metals in humic and fulvic acids from Lake Ontario sediments, Environmental Science and Technology 14: 443—446.
44. *Nriagu, J. O., H. K. T. Wong, and R. D. Coker.* 1981. Particulate and dissolved trace metals in Lake Ontario. Water Research 15: 91—96.
45. *Patrick, R. T., T. Bott, and R. Larson.* 1975. The role of trace elements in management of nuisance growths. U. S. Environmental Protection Agency, Publication No. EPA-660/2-75-008, Corvallis, Oregon, 250 pp.
46. *Pedersen, E., A. Anderson, and A. Høgetveit.* 1978. Second study of the incidence and mortality of cancer of respiratory organs among workers at a nickel refinery. Annals of Clinical and Laboratory Science (Abstract) 8: 503.
47. *Perhac, R. M.* 1972. Distribution of Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn in dissolved and particulate solids from two streams in Tennessee, Journal of Hydrology 15: 177—186.
48. *Pickering, Q. H.* 1974. Chronic toxicity of nickel to the fathead minnow. Journal Water Pollution Control Federation 46: 760—765.
49. *Pilotte, J. O., J. W. Winchester, and R. C. Glassen.* 1978. Detection of heavy metal pollution in estuarine sediments. Water, Air, and Soil Pollution 9: 363—368.
50. *Rehwoldt, R., D. Karimian-Teherani, and H. Altmann.* 1975. Measurement and distribution of various heavy metals in the Danube River and Danube Canal aquatic communities in the vicinity of Vienna, Austria. The Science of the Total Environment 3: 341—348.
51. *Roth, I., and H. Hornung.* 1977. Heavy metal concentrations in water, sediments, and fish from Mediterranean coastal area, Israel. Environmental Science and Technology 11: 265—269.
52. *Salomons, W., and W. G. Mook.* 1977. Trace metal concentrations in estuarine sediments: mobilization, mixing or precipitation. Netherlands Journal of Sea Research 11: 119—129.

53. *Sempkin, R. G.* 1975. A limnogeochemical study of Sudbury area lakes. M. Sc. Thesis, McMaster University, Hamilton, Ontario, 248 pp.
54. *Shiber, J. G.* 1981. Metal concentrations in certain coastal organisms from Beirut. Hydrobiologia 83: 181—195.
55. *Sholkovitz, E. R., and D. Copland.* 1981. The coagulation, solubility and adsorption properties of Fe, Mn, Cu, Ni, Cd, Co, and humic acids in a river water. Geochimica et Cosmochimica Acta 45: 181—189.
56. *Snodgrass, W. J.* 1980. Distribution and behavior of nickel in the aquatic environment. In: *J. O. Nriagu* (Ed.), Nickel in the environment. Wiley, New York, pp. 203—274.
57. *Stokes P. M., T. C. Hutchinson, and K. Krauter.* 1973. Heavy metal tolerance in algae isolated from polluted lakes near the Sudbary, Ontario smelters. Waters Pollution Research in Canada 8: 178—187.
58. *Sunderman, F. W., Jr., S. K. Shen, M. C. Reid, and P. R. Allpass.* 1980. Teratogenicity and embryotoxicity of nickel carbonyl in Syrian hamsters. Teratogenesis, Carcinogenesis, and Mutagenesis 1: 223—233.
59. *Tessier, A., P. G. C. Campbell, and M. Bisson.* 1980. Trace metal speciation in the Yamaska and St. François rivers (Quebec), Canadian Journal of Eearth Sciences 17: 90—105.
60. *Timourian, H., and G. Watchmaker.* 1972. Nickel uptake by sea urchin embryos and their subsequent development. Journal of Experimental Zoology 182: 379—388.
61. *Trefry, J. H., and B. J. Presley.* 1976. Heavy metals in sediments from San Antonio Bay and the northern nothwest Gulf of Mexico. Environmental Geology 1: 283—294.
62. *Trollope D. R., and B. Evans.* 1976. Concentrations of copper, iron, lead, nickel, and zinc in freshwater algal blooms. Environmental Pollution 11: 109—116.
63. United States Minerals Yearbooks. 1900—1979. Bureau of Mines, US Department of the Interior, Washington, D. C.
64. *Watling, H. R., and R. J. Watting.* 1976. Trace metals in *Chromytilus meridionalis.* Marine Pollution Bulletin 7: 91—94.
65. *Wilson, A. L.* 1976. Concentrations of trace metals in river waters, a review. Technical Report No. 16, Water Research Centre, Medmenham Laboratory and Stevenage Laboratory, U. K.
66. *Wright, D. A.* 1976. Heapy metals in animals from the north east coast. Marine Pollution Bulletin 7: 36—38.

9. Цинк

Химические свойства

Цинк относительно мало распространенный элемент, однако он имеет длительную историю использования, что связано с его способностью образовывать месторождения и легкостью извлечения из руд. В природе цинк встречается в виде таких минералов, как цинковая обманка ZnS, смитсонит $ZnCO_3$, виллемит Zn_2SiO_4, цинкит ZnO и др. Наибольшее промышленное значение имеют карбонатные и сульфидные руды цинка. Хотя металлургия цинка имеет по меньшей мере тысячелетнюю историю, цинк (описываемый как фальшивое серебро) известен уже 2000 лет. Технология выплавки цинка принесена в Европу из Индии и Китая в XVIII в. В настоящее время цинк добывается и производится более чем в 30 странах. В ежегодном мировом потреблении металлов цинк занимает четвертое место после стали, алюминия и меди.

Цинк — элемент группы IIб периодической системы Менделеева, куда входят кадмий и ртуть. Он не обладает множественной валентностью, мягче и имеет более низкую температуру плавления, нежели металлы соседней группы Iб: медь, серебро, золото. Однако цинк имеет сходство с названными элементами в способности образовывать комплексы, особенно с аммиаком, аминами, ионами галоидов и цианидами.

По характеру химического взаимодействия с лигандами цинк занимает промежуточное положение между жесткими и мягкими акцепторами, в то время как Cd^{2+} и Hg^{2+} являются типичными акцепторами класса «б» (мягкие кислоты). Таким образом, цинк образует комплексы как с жесткими (кислородные доноры) основаниями, так и с мягкими (серные доноры). Это находит выражение в том, что цинк в природе присутствует в виде сульфидных и карбонатных руд.

Цинк жизненно необходим для млекопитающих. В настоящее время идентифицировано более 20 металлоферментов цинка, в том числе карбоангидраза, щелочная фосфатаза и алкогольдегидраза. Данный химический элемент играет важную роль в биосинтезе нуклеиновых кислот, РНК- и ДНК-по-

лимеразы. Таким образом, он участвует в процессах восстановления тканей у млекопитающих животных. Ряд других физиологических процессов — гормональный метаболизм, иммунная реакция, стабилизация рибосом и мембран клеток — также осуществляются с участием цинка.

Производство, использование и поступление в окружающую среду

Производство. Основная руда, ZnS, встречается, как правило, совместно со свинцовыми рудами. При интенсивном окислении ZnS образуются вторичные минералы, например $ZnCO_3$. С сульфидной рудой связаны и микроэлементы (например, кадмий, германий, галлий), извлекаемые экстракцией. Большая часть цинково-свинцовых месторождений мира относится к стратиформным в карбонатных породах, а основной рудой, как уже отмечалось, являются сульфидные руды — главный источник цинка в мире. После добычи и обогащения руд сульфидцинковые концентраты преобразуются в металлический цинк пирометаллургически или путем комбинации пирометаллургических и электролитических процессов.

Таблица 9.1. Мировое производство цинка (в тыс. т) за исторический период [67]

Период, годы	Производство	Период, годы	Производство
До 1800	[а]	1941—1950	18 059
1801—1900	11 558[б]	1951—1960	24 965
1901—1910	6742	1961—1970	39 260
1911—1920	7574	1971—1980	63 245[в]
1921—1930	10 877	Всего	196 127
1931—1940	13 847		

Примечание. [а] Согласно оценке, всего лишь несколько тысяч тонн; [б] [17]; [в] 1980 г. — оценка.

Мировое производство цинка неуклонно увеличивалось в XX в., а за последнее десятилетие почти удвоилось (табл. 9.1). Напротив, добыча и выплавка между 1970 и 1974 гг. (табл. 9.2) были относительно стабильными, а в 1975—1976 гг. даже снизились. Канада является главным производителем и поставщиком цинка, давая около 25% металла, потребляемого в западном мире (табл. 9.3).

Использование. Широкое промышленное применение цинка основано на его химических и металлургических свойствах.

Таблица 9.2. Мировая добыча и выплавка цинка (в тыс. т) за период 1970—1977 гг. [67]

Год	Добыча	Выплавка	Год	Добыча	Выплавка
1970	5476	4837	1975	5850	5013
1971	5527	4754	1976	5690	5362
1972	5447	5142	1977	5906	5527
1973	5721	5342	1978	5878	5614
1974	5792	5621	1979	5998	5998

Таблица 9.3. Производство и потребление цинка (в тыс. т) в Канаде [18]

Год	Производство (Канада)		Потребление	
	Добыча	Выплавка	США	Канада
1970	1226	418	1429	98
1971	1273	373	1501	110
1972	1274	477	1676	122
1973	1360	534	1756	121
1974	1240	437	1521	118
1975	1229	427	1117	98
1976	1145	472	1394	99
1977	1300	495	1368	105
1978	1245	495	1442	121
1979	1204[а]	580[а]	1394[а]	124[а]

[а] По проекту.

Таблица 9.4. Потребление цинка (в тыс. т) в США в различных отраслях промышленности [67]

Промышленность	1970 г.	1972 г.	1974 г.	1976 г.	1978 г.	1979 г.
Оцинкование	431	471	476	393	454	453
Изделия	116	174	165	151	141	141
Сплавы на цинковой основе	421	527	400	387	354	314
Цинковый прокат	37	41	36	27	25	22
Окись цинка	40	47	59	35	37	35
Другие области применения	33	28	34	35	39	35
Всего	1078	1288	1170	1028	1050	1000

Цинк наиболее широко используется в качестве покрытия железа и стали (табл. 9.4), что значительно повышает коррозионную стойкость изделий. Эти изделия используются в различных конструкциях, в автомобильной и строительной промышленности, в качестве кровельных материалов, наружных обшивок и покрытий, для изготовления канцелярского оборудования, отопительных и вентиляционных труб, дверей автомобилей и в покрытиях их днищ. В последние годы в бытовых водопроводных системах цинк заменяется медью и пластмассовыми материалами. Новые сплавы цинка, например с алюминием, используются как защитные покрытия в различных изделиях.

Изделия, получаемые из сплавов с высоким содержанием цинка в результате литья под давлением, являются вторым важнейшим видом использования цинка. Они используются для отделки автомобилей, при изготовлении ручек дверей и окон, карбюраторов, насосов, дверных замков и других изделий для автомашин (табл. 9.4). Например, автомобильная промышленность США потребляет около двух третей общего производства изделий, получаемых литьем под давлением из сплавов цинка. Широкое применение названные изделия находят также в небольших приборах, торговом оборудовании и электротехнической промышленности.

Тенденция к производству небольших и легких автомобилей в Северной Америке отражается в снижении использования цинковых изделий автомобильной промышленностью. Они заменяются более легкими алюминиевыми, магниевыми и пластиковыми, что обусловлено развитием технологии металлопластиковых покрытий. Увеличивающееся применение тонколистового цинка приведет к росту его дальнейшего использования. Увеличение производства никель-цинковых батарей, используемых в электромобилях, также существенно увеличит применение цинка в ближайшие годы.

Третий основной вид использования цинка — получение латуни, находящей все более широкое применение: от производства декоративных изделий до оборудования для водопроводных и отопительных систем. Латунь обладает хорошими физическими, электрическими, термическими, антикоррозионными свойствами, что и обусловливает такое широкое ее использование. Цинковый прокат находит применение при производстве сухих батарей, в фотогравировке, при изготовлении литографических пластин, кровли крыш (главным образом в Европе), водосточных труб и желобов.

Более половины производимой окиси цинка применяется в качестве катализатора при вулканизации натуральной и синтетической резины. Она используется также для производства

красок, фотокопировальной бумаги, косметики, медикаментов, и сельском хозяйстве.

Цинковый порошок (тонко измельченная форма металла) используется для набивки и окраски тканей, очищения жиров и осаждения серебра и золота из цианидных растворов. Краски, основанные на окиси цинка и цинковом порошке, очень устойчивы и служат эффективным средством для покрытия различных внешних поверхностей.

Кроме того, цинк в виде ZnS применяется в различных красителях, в виде $ZnSO_4^-$ — при производстве вискозы, в виде $ZnCl_2$ — как дезинфицирующее средство для древесины.

Таблица 9.5. Глобальное поступление цинка из природных источников [49]

Источник	Глобальная продукция, 10^9 кг/год	Глобальное поступление Zn, 10^6 кг/год
Ветровая пыль	500	25
Лесные пожары	36	2,1
Вулканические частицы	10	7,0
Растительность	75	9,4
Морские соли, поднятые ветром	1000	0,01
Всего		43,5

Таблица 9.6. Глобальное антропогенное поступление цинка в окружающую среду [49]

Источник	Глобальная продукция/потребление, 10^9 кг/год	Глобальное поступление Zn, 10^6 кг/год
Добыча цветных металлов	16	1,6
Первичное производство металлов:		
меди	7,9	6,6
свинца	4,0	0,44
никеля	0,8	0,68
цинка	5,6	99
Вторичное производство металлов	4,0	9,5
Производство железа и стали	1300	35
Промышленное использование	—	26
Сжигание угля	3100	15
Сжигание нефти и бензина	2800	0,07
Сжигание отходов	1500	37
Сжигание древесины	640	75
Износ резиновых автопокрышек (шин)	$5 \cdot 10^8$ шин	2,2
Фосфатные удобрения	118	1,8
Другие источники	—	4,5
Всего		314

Поступление в окружающую среду. Эродированные ветром почвенные частицы дают до 58% цинка, поступающего из природных источников (табл. 9.5). Поступление с растительной продукцией составляет около 20%. Поступление с морскими солями, поднимаемыми ветром, незначительно, несмотря на их большие объемы. Существующее антропогенное поступление цинка в окружающую среду на 700% превышает природное (табл. 9.6), причем производство и использование цветных металлов дает до 43% общего антропогенного выброса цинка в атмосферу. Важным источником цинка является также сжигание древесины и отходов.

В двадцатом столетии отмечается резкое увеличение антропогенного поступления цинка (табл. 9.7). Соотношения объемов поступления цинка за 1901—1910 и 1971—1981 гг. сравнимы с темпами отложения его в полярных льдах Северного полушария. Тот факт, что большая часть антропогенных выбросов цинка в окружающую среду имеет место в Северном полушарии, подтверждается сообщениями об отсутствии повышенных содержаний микроэлементов в полярных льдах Южного полушария.

Таблица 9.7. Мировое потребление и глобальное антропогенное поступление цинка за исторический период [49]

Период, годы	Потребление, 10^9 кг	Поступление, 10^6 кг
До 1850	50	2804
1850—1900	15	841
1901—1910	7,0	392
1911—1920	8,8	493
1921—1930	11,1	622
1931—1940	13,3	746
1941—1950	17,1	959
1951—1960	27,0	1514
1961—1970	42,3	2372
1971—1980	58,0	3252
Всего	250	13 995

Распределение и миграция в водных системах

Формы нахождения в природных водах. По характеру связей с лигандами цинк классифицируется как промежуточный элемент (в соответствии с классификацией HSAB—Hard-Soft Acid Base). In vivo, цинк карбоангидразе связывает

ионы галоидов в следующем порядке: $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$, т. е. ведет себя как мягкий кислый металл, в то время как в водном растворе $Zn^{2+}_{водн}$ связывает их так: $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$, т. е. ведет себя как жесткий кислый металл. Пограничный характер цинка отражается в его способности образовывать связи с донорскими атомами как кислорода, так азота и серы.

Взаимодействие с неорганическими лигандами. Цинк гидролизуется при pH 7—7,5 с образованием относительно стабильного $Zn(OH)_2$ при pH>8,0 (табл. 9.8). При pH 6,7 цинк при-

Таблица 9.8. Константы устойчивости и произведение растворимости некоторых Zn-неорганических соединений [58]

Соединение	Константы устойчивости (lg)				Произведение растворимости	
	β_1	β_2	β_3	β_4	Осадок	$\lg K_{пр}$
ZnCl	0,43	0,61	0,53	0,20	$Zn_3(PO_4)_2$	—32,04
ZnOH	4,40	12,89	15,86	15,95	ZnS	—25,15
					$Zn(OH)_2$	—15,50

сутствует в воде в двухвалентной форме, доступной для сорбции взвешенными минеральными коллоидами и для комплексирования с органическими веществами. Расчеты растворимости $Zn(OH)_2$ показывают, что при 160 мг Zn^{2+} на литр воды $Zn(OH)_2$ может находиться в растворе [29]. В природных условиях гидролиз может даже способствовать мобилизации цинка вследствие ослабления катионной связи и увеличения растворимости слаборастворимых солей. Цинк-хлоридные комплексы не образуются до тех пор, пока концентрация хлоридов не достигнет ⩾0,4 М (89 000 мг/л).

Взаимодействие с органическими лигандами. Стабильность органических комплексов цинка усиливается присутствием в лиганде донорских атомов азота и серы. Условные константы устойчивости комплексов цинка с почвенными фульвокислотами составляют 1,73 (pH 3,5) и 2,34 (pH 5,0). Общие константы устойчивости K_0 для комплексов цинка с гуминовыми веществами различных природных объектов изменяются следующим образом [41]:

Торф	Озера	Реки	Донные отложения	Морская вода	Почва
$\lg K_0$ 4,83	5,05—5,31	5,36—5,41	4,99—5,87	5,27—5,31	2,34—3,7

Вот почему при моделировании любой водной системы важно использовать K_0, свойственные данной системе.

Взаимодействие с твердыми частицами. Цинк проявляет различные свойства при взаимодействии с твердыми частицами, что во многом зависит от физико-химических особенностей водной системы. Данные о реках мира [70] показывают, что цинк, связанный с твердыми взвешенными частицами, составляет до 10—78% его общего объема (3—60 мкг/л). Содержание взвешенного цинка в прибрежных водах и в открытой акватории озера Онтарио весьма различно [51] и составляет 1,69 и 0,23 мкг/л соответственно. Существенное поверхностное обогащение (около 68%) цинком во взвешенной фазе отмечается и для озера Мичиган [22].

Перенос в природных водах. Около 90% общего количества цинка в речных системах было диализовано, а 80% находилось в ионообменной форме [8]. В реке Гуанахибо доля взвешенного цинка от истока к устью изменяется от 84 до 40% [46]. Гуминовые кислоты морского происхождения связывают микроэлементы сильнее, нежели гуминовые кислоты суши. Однако комплексообразование цинка и других металлов с гуминовыми веществами при существующих концентрациях в открытой части моря незначительно. В эстуариях роль гуминовых кислот более существенна вследствие низких концентраций кальция и магния. В олиготрофных жестких водах около 55% цинка было связано с хелатами [63], причем преимущественно с олигомерными веществами.

Большая часть цинка (75%) в реке Ярра (Австралия) переносится во взвешенной форме [33]. Около 40—50% Zn является ионообменным, а остальная часть находится в связанной форме в виде недиализованных фракций. Более высокое содержание цинка (36%) установлено в эстуарии реки Ярра, при этом около 47% взвешенного цинка находится в ионообменной форме.

Поведение в донных отложениях. *Сорбция и десорбция.* Большая часть цинка в донных отложениях двух рек Канады находилась в подвижной (растворимой) форме [65], а именно: в связанной с оксидами железа и марганца (41 и 39% соответственно для рек), в карбонатной (21 и 24%), в связанной с органическим веществом (5 и 6%), в остаточной (нерастворимой) (33 и 29%) и ионообменной (0,9 и 2,2%). Эти данные соотносятся с известной способностью оксидов железа и марганца извлекать цинк из растворов. Изучив распределение цинка в донных отложениях эстуария реки Фрейзер, Грив и Флетчер [28] установили, что доля общего количества цинка, связанного с оксидами железа и марганца, увеличивается от 20% в зоне пресных вод до >80% в зоне солоноватых вод.

Биологическая доступность форм нахождения металлов возрастает в следующем порядке: обменные>карбонатные≃связанные с оксидами железа и марганца≃органические≫остаточные (нерастворимые). Высвобождение металлов из донных отложений зависит от окислительно-восстановительных условий, pH и присутствия выщелачивающих лигандов как природного, так и искусственного происхождения.

Высвобождение цинка и других металлов из загрязненных донных отложений рек изучалось при воздействии на них НТК (нитрилотриацетатная кислота) [6]. Установлена положительная корреляция высвобождения цинка с концентрацией НТК и отрицательная — с временем воздействия. Последнее объясняется возможной биодеградацией Zn-НТК-хелатов. Степень обогащения цинком гуминовых и фульвокислот по сравнению с донными отложениями меньше, чем для меди, свинца, никеля и хрома. Например, фактор обогащения для цинка и меди равняется соответственно 0,61—0,81 и 21—25 [50]. Было рассчитано, что менее 5% цинка в отложениях связано с органическим веществом.

Уровни содержания в водных системах

Вода, атмосферные осадки и донные отложения. Содержание растворенного цинка в незагрязненных пресноводных системах колеблется от 0,5 до 15 мкг/л. Более высокие содержания характерны для водных систем промышленных территорий. Например, в озерах, расположенных в зоне влияния выбросов завода по выплавке свинца и цинка в Флин-Флоне (Канада), концентрации растворенного цинка превышают 100 мкг/л [68]. В реках в зоне влияния рудников содержание цинка превышало 3000 мкг/л. В прибрежных участках моря концентрация растворенного цинка изменяется от 0,4 до 5 мкг/л. Повышенные содержания обычно отмечаются на глубинах более 1 км вследствие осаждения разлагающегося планктона. В прибрежных водах, подверженных антропогенному влиянию, уровни содержания растворенного цинка могут увеличиваться до 20 мкг/л.

Большие количества цинка переносятся и выпадают с атмосферными осадками. Так, в дождевой воде из района Флоренции (Италия) содержание цинка составляет 8—330 мкг/л [38]. В снеге из южных районов Норвегии содержалось 10—205 мкг цинка на литр, тогда как в Антарктике — 0,06 мкг/л [21, 37]. В зависимости от местонахождения доля атмосферного цинка в водных системах может составлять более 50% общего его поступления [53].

Уровни общего содержания цинка в донных отложениях пресноводных систем в районах добычи металлов превышают 1000 мг/кг сухого веса (табл. 9.9). Более низкие уровни содержания характерны для рек, протекающих через городские районы; в незагрязненных зонах его содержание не превышает 50 мг/л. Аналогичный характер распределения цинка отмечается для прибрежных и эстуарных районов (табл. 9.9).

Таблица 9.9. Содержание цинка (в мг/кг сухого веса) в пресноводных и морских донных отложениях

Место отбора проб	Среднее (пределы колебаний)	Источник загрязнения	Литературный источник
Пресноводные отложения			
Озеро Кёр-д'Ален (США)	3800(3200—4700)	Добыча металлов	[43]
Природный водоток, шт. Монтана (США)	1045(80—9110)	Заброшенные рудники	[52]
Водохранилище Деруэнт (Великобритания)	1035(—)	Добыча плавикового шпата	[31]
Залив Йеллоунайф (Канада)	200(25—1005)	Рудник по добыче золота	[47]
Река Иллинойс (США)	81(6—339)	Промышленный городской	[42]
Морские отложения			
Средиземное море (Ливан)	60(13—155)	Местная промышленность	[56]
Континентальный шельф, северо-восток США	6(3—10)	Природный	[9]
Бухта Лос-Анджелес (США)	202(98—325)	Различная промышленность	[23]
Балтийское море	—(6—2090)	То же	[14]
Сёрфьорд (Норвегия)	20 000(830—118 000)	Добыча и выплавка металлов	[59]

Водные растения. Содержание цинка в растениях из загрязненных пресноводных систем обычно изменяется от 100 до 500 мг/кг сухого веса. Более высокие уровни содержания отмечаются в растениях ряда европейских рек, загрязненных сточными водами рудников по добыче металлов. Так, максимальное содержание цинка в *Lemanea fluviatilis* из района Афон-Краффнант в Уэльсе достигало 2700 мг/кг, в растениях реки Лот (Франция) — 1250 мг/кг, а в растениях реки Нент (Англия) — 2290 мг/кг [32]. Сравнимые или даже более вы-

сокие содержания цинка (до 12300 мг/кг) характерны для различных водных макрофитов горнодобывающих районов Восточной и северной Канады [26]. Хотя концентрации цинка в водорослях, растущих близ места сброса сточных вод цинкоплавильного завода в Великобритании, достигают 45900 мг/кг, в незагрязненных районах мира они не превышают 50 мг/кг [66].

Содержание цинка в морских растениях, как правило, ниже, чем в пресноводных, что свидетельствует о более высоком уровне загрязнения вод суши. Наиболее высокие содержания цинка в морских растениях обусловливаются влиянием рудничных отходов. Это, в частности, было отмечено для растений из норвежских фьордов. Например, содержание цинка в *Ascophyllum nodosum* из Тронхеймс-фьорда и Сёрфьорда достигало 3000—4000 мг/кг, а в *Chorda filum* из Сёрфьорда — 7350 мг/кг [20, 44]. Содержание цинка в *Fucus vesiculosus* из эстуария реки Северн, также загрязненного отходами цинковых рудников, составляло 800 мг/кг [16]. Вне зон действия добычи и производства металлов содержание цинка в растениях, как правило, не превышает 100 мг/кг.

Интенсивность поглощения цинка растениями невелика и зависит от скорости метаболизма и фотосинтеза, температуры, освещенности и уровня его содержания в водной среде (рис. 9.1). Хотя присутствие других металлов, например магния, нередко снижает поглощение цинка растениями, кальций не влияет на его содержание в *Lemanea fluviatilis* из европейских рек [32]. Сорбция цинка, как правило, подавляется H^+, хелатами и Na^+. Предполагается, что только незначительная часть потребляемого водорослями цинка поступает в живые организмы в результате ионного обмена с внутриклеточными полисахаридами [61]. В мертвых водорослях сорбция была интенсивнее, поскольку в живых их представителях ненарушенная структура клеточной мембраны контролирует движение цинка в клетки.

Темпы выведения цинка из тканей растений, как и ртути, невелики. Например, для *Ascophyllum nodosum,* обитающих в незагрязненном норвежском фьорде, за два месяца отмечено уменьшение содержания цинка всего на 50% [48]. Зимой из-за низких температур процесс десорбции часто не фиксируется, а летом отмечается существенное понижение содержания цинка в растениях. Цинк может связываться с органическими молекулами, например фенолами, и выводиться из растений.

Беспозвоночные. Хотя цинк поглощается пресноводными беспозвоночными, многие их виды его не накапливают. Высокие уровни накопления отмечены для организмов из загрязненных водных систем, причем в пище и донных отложениях

его содержания были еще выше. Например, в мягких тканях моллюска *Anodonta anatina* из реки Темзы (Великобритания) содержание цинка достигало 3500 мг/кг сухого веса [40.] Сравнимые значения (2000 мг/кг) наблюдались в личинках всеядной трихоптеры из реки Хейл (Великобритания), тогда как в личинках всеядной плехоптеры и плотоядной одонаты они составляли соответственно 780 и 1200 мг/кг [12].

Некоторые морские беспозвоночные способны аккумулировать цинк. Так, максимальные содержания цинка в тихоокеан-

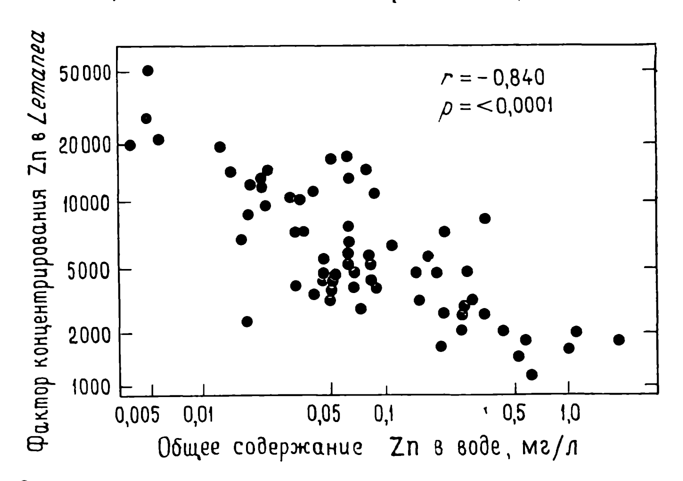


Рис. 9.1. Зависимость между фактором концентрирования цинка в *Lemanea fluviatilis* и общим содержанием цинка в воде [32].

ских устрицах *Crassostrea gigas* и донных отложениях реки Теймар (Тасмания) достигали соответственно 14 000 и 500 мг/кг [3]. Концентрации цинка в воде, донных отложениях и гастроподах из эстуария реки Северн составляли соответственно 0,052, 540 и 3100 мг/кг [16]. Хотя эти данные показывают, что цинк аккумулируется в некоторых видах беспозвоночных, самые высокие его содержания отмечаются в пище, потребляемой этими организмами. Таким образом, пища — главный источник поступления цинка в организмы беспозвоночных. В незагрязненных прибрежных водах содержание цинка в бентосных их видах колеблется от 20 до 200 мг/кг.

Максимальное содержание цинка характерно для пищеварительной железы и гонад моллюсков (табл. 9.10), а его концентрация в раковинах моллюсков и наружном скелете ракообразных, как правило, невысокая. Однако, несмотря на ограниченность данных, можно предполагать, что указанные органы также аккумулируют цинк (табл. 9.10).

Таблица 9.10. Содержание цинка (в мг/кг сухого веса) в тканях различных беспозвоночных

Вид	Место обитания	Орган	Концентрация	Литературный источник
Thais lapillus (гастроподы)	Уэльс	Пищеварительная железа/гонады	559—761	[36]
		Тело	359—578	[36]
Littorina littorea (гастроподы)	»	Пищеварительная железа/гонады	111—134	[36]
		Тело	84—87	[36]
Mytilus edulis (моллюски)	Калифорния	Пищеварительная железа	3,0—240	[71]
		Гонады	4,1—360	[71]
		Мышцы	2,7—210	[7]
Кальмар	Мексиканский залив	Внутренности	80—100	[35]
		Мышцы	41—56	[35]
Декаподы	То же	Внутренности	84—136	[35]
		Мышцы	20—62	[35]
		Внешний скелет	8—42	[35]
Ocronectes virilis (рак)	США	Внутренности	82,5	[2]
		Мышцы	52,5	[2]
		Внешний скелет	34,8	[2]

Концентрации цинка для всего тела возрастают с размером и возрастом беспозвоночных. Отмечена хорошая корреляция между концентрацией цинка в органах и их весом. В природных условиях самые высокие содержания цинка могут наблюдаться в зимнее и весеннее или летнее время года, но нередко сезонные вариации вообще отсутствуют. Указанные различия могут свидетельствовать об изменении условий воспроизводства и о влиянии температуры окружающей среды на интенсивность поглощения цинка. Темпы выведения цинка из тканей беспозвоночных сильно меняются. Например, период полувыведения цинка из организма полихеты *Hermione hystrix* изменяется от 52 до 197 дней [54]. Для рака *Procambarus acutus* темпы выведения цинка, поступающего в организм с водой, были в два раза выше, нежели цинка, поступающего с пищей [27].

Рыбы. Содержание цинка в пресноводных и морских рыбах, как правило, ниже, нежели в водорослях и безпозвоночных. Например, содержание этого металла в мышечных тканях всеядных рыб из нижних горизонтов Великих озер, испытывающих воздействие промышленных и сельскохозяйственных источников загрязнения, составляет соответственно 16—82 и 3—9 мг/кг сырого веса [13]. В мышцах желтого окуня, ушастого окуня и черного краппи из рек промышленных и рекреацион-

ных районов США содержания цинка составляли соответственно для каждого района 106, 108, 103 и 100, 109, 101 мг/кг сухого веса [1, 69]. Для морских рыб также характерны невысокие, но меняющиеся содержания цинка в мышцах. Например, из 11 видов рыб, выловленных в Средиземном море у берегов Израиля, для десяти отмечались незначительные содержания цинка (0,5—33 мг/кг сухого веса), однако содержание металла в одном пелагическом виде достигало 84 мг/кг сухого веса [55]. В черном марлине из Австралии содержания цинка всегда были низкими и не превышали 5,7—14,6 мг/кг сырого веса [39], как и в 8 видах морских рыб Новой Зеландии [11]. Таким образом, цинк не представляет большой опасности для морских и пресноводных рыб, используемых человеком в пищу.

Как и в случае с беспозвоночными, наивысшие содержания цинка у рыб отмечаются в специфических органах. Например, отношение содержаний цинка в печени и мышцах черного марлина составляет 5,5 : 1 [39]. Среднее содержание цинка в мышцах, печени, почках, сердце, гонадах, селезенке и жабрах для 8 видов морских рыб из Новой Зеландии составляло соответственно 8, 76, 78, 24, 93, 73 и 22 мк/кг [11]. Воздействие концентрации цинка 15 мг/л на амию приводит к следующим уровням его накопления в мышцах, печени, почках, селезенке и поджелудочной железе: 68, 243, 93, 147 и 620 мк/кг сухого веса соответственно [25].

В большинстве случаев накопление цинка в организме не связано с питанием рыб. Как правило, корреляция между содержанием цинка в мышцах рыб и их возрастом и размерами отсутствует, но для молодых особей содержание все-таки заметно выше. Для многих видов рыб характерны сезонные вариации среднего содержания цинка в органах. Так, в теле пятиусого морского налима из эстуария реки Северн (Великобритания) содержание цинка достигало максимального значения весной и в начале лета, а в августе оно снижалось [5]. Это, вероятно, связано с изменением питания в летний период. Для проходного мерлана из названного эстуария максимальное и минимальное содержание цинка отмечалось соответственно в ноябре и январе [4]. Предполагается, что быстрый рост мерлана зимой, когда потребление цинка постоянно, приводит к снижению его содержания в теле рыб.

В период интенсивного питания цинк поступает больше с пищей, нежели непосредственно из воды. Например, содержание цинка в атлантическом лососе при усиленном его питании в первые два месяца увеличивается, прежде чем достигнет максимального значения (рис. 9.2). Содержание увеличивалось линейно и после трех месяцев стало постоянным. Достижение

подобного равновесия между содержанием цинка в воде и в организме характерно для многих видов рыб. Оно является отражением баланса между ростом особи и интенсивностью поглощения ею цинка. Таким образом, большая часть рыб не может служить биологическим индикатором загрязнения окружающей среды цинком. В случае отсутствия загрязненной пищи темпы поглощения цинка рыбами зависят от периода

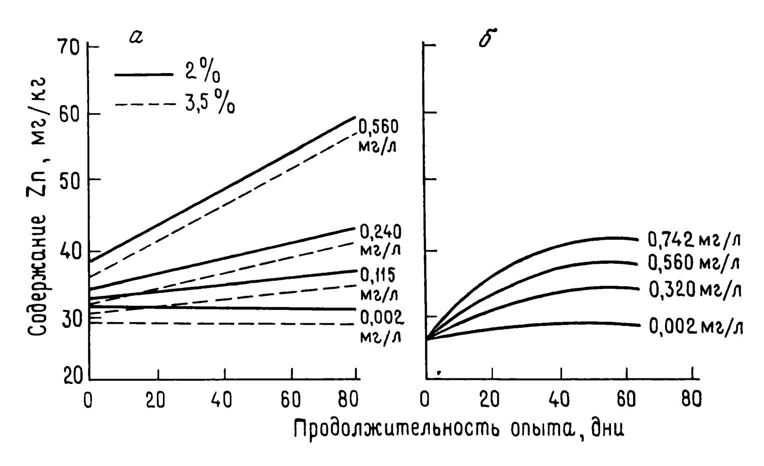


Рис. 9.2, *а*. Влияние содержания цинка в воде и темпов роста атлантического лосося (% от сухого веса тела в день) на его концентрацию в теле рыбы [24].

Рис. 9.2, *б*. Влияние содержания цинка в воде на его концентрацию в атлантическом лососе при установившемся балансе между поглощением и ростом рыбы [24].

воздействия и уровня его содержания в воде. Кроме того, присутствие органических и неорганических хелатов значительно уменьшает темпы сорбции цинка рыбами.

Токсичность

Водные растения. Токсичность цинка для водных растений весьма различна: LC_{50} изменяется от 0,0075 до более 50 мг/л. Эти различия обусловлены способностью многих растений адаптироваться к высоким содержаниям цинка. Кроме того, физико-химические условия среды могут существенно влиять на биологическую доступность цинка. В большинстве случаев медь и ртуть более токсичны для водных растений, нежели цинк, а хром, кадмий, никель, свинец и мышьяк более и менее токсичны в зависимости от условий.

Наиболее чувствительными к цинку видами являются эвгленоиды и другие жгутиковые. Так, концентрации Zn^{2+} 0,0075 и

0,075 мг/л вызывают снижение количества клеток *Euglena gracilis* за 48 ч воздействия соответственно на 20 и 100%. Это, вероятно, связано с отсутствием плотных клеточных стенок, что позволяет легко проникать цинку в клетки. Кроме того, жгутиковые виды обладают относительно высокой степенью метаболизма, и поэтому поглощение металлов должно быть интенсивным. Некоторые зеленые водоросли, например *Stigeoclonium*, *Ulothrix*, *Hormidium* и *Microspora*, могут адаптироваться к высокому содержанию цинка. Толерантная концентрация цинка для стойких форм *Stigeoclonium tenue* достигает 14,1 мг/л, тогда как для чувствительных организмов она не превышает 1,0 мг/л [32]. В то же время названные виды были обнаружены в реке (ФРГ) при содержании цинка 20 мг/л. Устойчивость растений к воздействию цинка увеличивается с уменьшением в оболочках клеток участков обмена с окружающей средой.

С увеличением содержания в воде кальция, магния и фосфатов токсичность цинка для большинства видов снижается. Токсичность зависит также от кислотно-щелочных условий, контролирующих концентрацию Zn^{2+} в растворе, а также от присутствия в последнем органических хелатов. Некоторые сине-зеленые водоросли вырабатывают хелатирующие агенты, которые сдерживают поступление цинка в растения. При совместном действии цинка и кадмия, а также цинка и меди характерен синергизм. С другой стороны, совместное действие цинка, меди и кадмия по токсическому эффекту может сравниться с действием равной концентрации одного цинка. Конкуренция за места и пути проникновения в растения является одним из механизмов взаимодействия цинка с другими металлами, что во многом определяется присутствием нетоксичных металлов, например марганца.

Беспозвоночные. Острая токсичность цинка для пресноводных беспозвоночных отмечается редко. Как правило, ртуть, кадмий, медь, хром, никель и мышьяк более токсичны для этих организмов, нежели цинк. Обычно LC_{50} (48—96 ч) для цинка изменяется от 0,5 до 5 мг/л, однако некоторые виды весьма чувствительны к его воздействию. Например, для кладоцеры *Daphnia hyalina* LC_{50} (48 ч) равна 0,055 мг/л, а для *Cyclops abyssorum* — 5,5 мг/л [7]. С другой стороны, для ряда насекомых и ракообразных LC_{50} может достигать 55 мг/л, что, возможно, свидетельствует о способности адаптироваться к высоким содержаниям цинка. В целом молодые особи более чувствительны к воздействию цинка, нежели взрослые. Токсичность цинка для морских беспозвоночных примерно того же порядка, что и для пресноводных: LC_{50} колеблется от 0,2 до 3,5 мг/л. Однако, как и в случае с пресноводными видами, для них отмечена чрезвычайно высокая чувствительность или чрез-

вычайно высокая устойчивость к воздействию цинка, что во многом определяется условиями водной среды [71].

Как и в случае других металлов, с увеличением жесткости воды токсическое воздействие цинка на беспозвоночных снижается. Например, при воздействии на олигохеты *Tubifex tubifex* концентраций $CaCO_3$, равных 0,1 и 261 мг/л, LC_{50} цинка изменялась от 0,1 до 60,2 мг/л [10]. Ионы кальция в большей степени снижают токсичность цинка, нежели ионы магния [64]. Таким образом, для правильной оценки промышленного влияния на водные системы необходимо знать ионный состав воды. Для совместного действия цинка и кадмия в зависимости от вида беспозвоночных характерен или аддитивный эффект, или антагонизм. Цинк и фтор действуют антагонистически на коловратки *Philodina acuticornis,* а цинк и хлор — аддитивно [15].

Рыбы. Ртуть и медь более токсичны для рыб, нежели цинк. Кадмий в большинстве случаев также более токсичен, а никель, свинец и другие металлы менее токсичны. Хотя LC_{50} (48—96 ч) цинка для рыб обычно составляет 0,5—5,0 мг/л, физико-химические и биологические факторы среды могут расширять этот диапазон до 0,09 —>100 мг/л. Чувствительность к воздействию цинка во многом зависит от вида рыб. Например, для серебристого карася LC_{50} (24 ч) составляет 110 мг/л, а для радужной форели — только 5 мг/л [62]. Некоторые виды рыб обладают способностью повышать устойчивость к воздействию цинка. Хотя механизм подобной адаптации до конца не ясен, известно, что в воде с повышенной жесткостью рыбы не столь чувствительны к влиянию цинка, как в воде с пониженной жесткостью. Токсическое воздействие цинка во многом зависит и от стадии развития рыб. Например, среднее значение LC_{50} (96 ч) для мальков лосося было в 10—15 раз больше, чем для верхоплавки [19]. Молодые особи радужной форели были в 3 раза устойчивее к воздействию цинка, нежели оплодотворенные икринки [58]. Это показывает, что при биологическом мониторинге следует учитывать возраст и вид организмов.

Токсичность цинка для многих видов рыб существенно зависит от температуры окружающей водной среды. Например, в зависимости от времени года начальная летальная концентрация цинка для молодых особей атлантического лосося из реки Мирамиши (Канада) изменяется от 0,15 до 1,10 мг/л (рис .9.3). Наиболее чувствительны рыбы к воздействию цинка в период между мартом и августом, т. е. во время своего интенсивного развития. Большое значение имеют и условия окружающей среды [73]. На основе лабораторных экспериментов установлено, что острая токсичность цинка зависит от темпе-

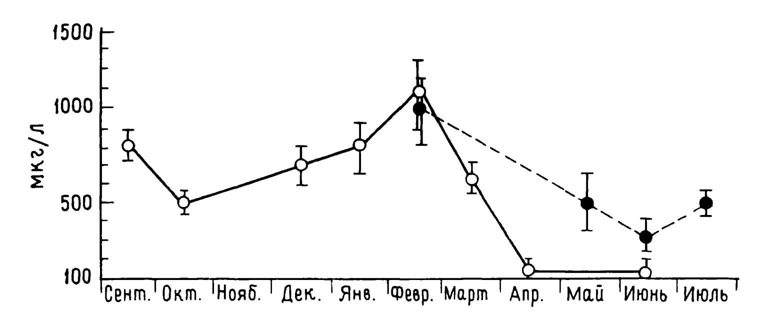


Рис. 9.3. Зависимость начальных летальных концентраций цинка в атлантическом лососе от температуры воды [73]: при 10 °С (сплошные линии) и при температуре окружающей среды (пунктирные линии).

ратурных условий акклиматизации (рис. 9.4). Температурный стресс наряду с низким содержанием кислорода, вероятно, увеличивает восприимчивость многих видов рыб к воздействию цинка. Таким образом, при сбросе сточных вод, содержащих металлы, необходимо учитывать сезонные вариации температуры и содержания кислорода в водных системах, а также их последующее влияние на рыб.

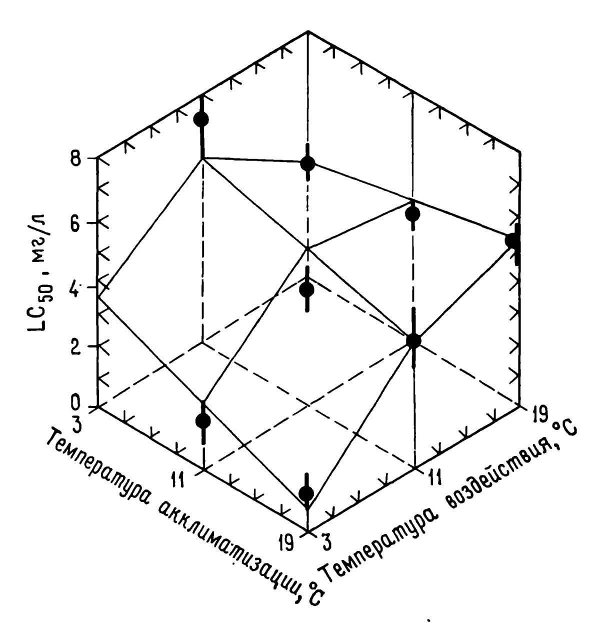


Рис. 9.4. Зависимость летальной дозы цинка для атлантического лосося от температур акклиматизации и воздействия [34].

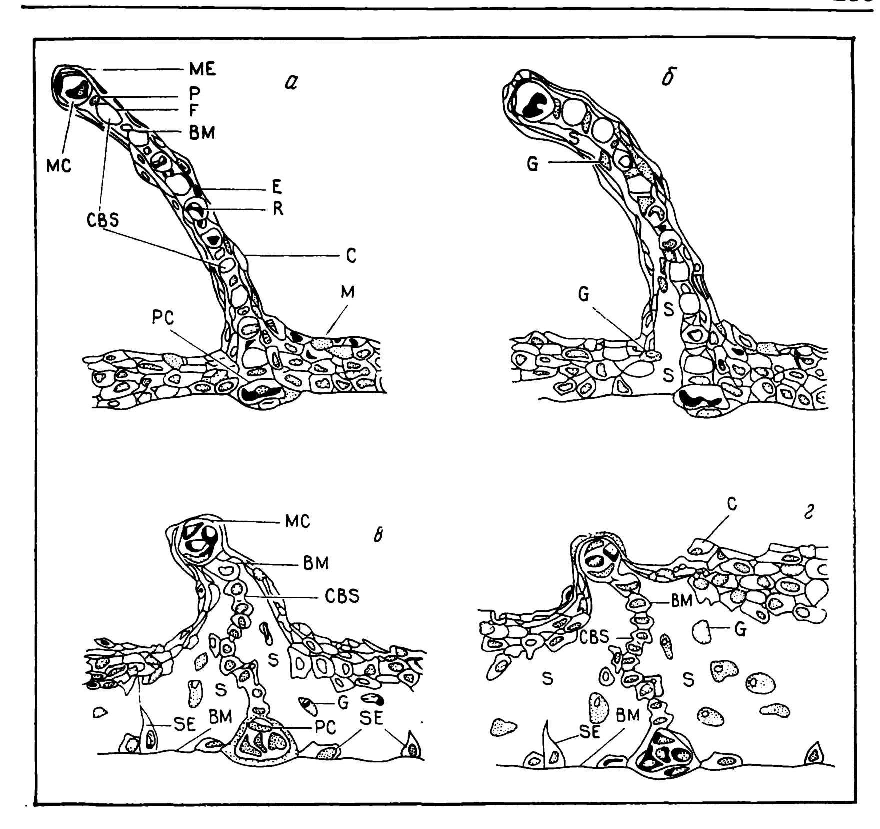


Рис. 9.5. Поперечные срезы вторичной жаберной пластинки радужной форели, показывающие четыре стадии влияния цинка [60]. *а* — контрольная ткань; *б* — после 60% расчетного времени выживания; отделение жаберного эпителия и видимое уменьшение ламелл; *в* — после 90% расчетного времени выживания; окклюзия центральных кровяных пространств и видимое увеличение эпителиальных клеток; *г* — смерть; полная окклюзия центральных кровяных пространств и субэпителиальной поверхности. Условные обозначения: BM — базальная мембрана; C — хлоридная клетка; CBS — центральное кровяное расширение; E — эпителиальная клетка; F — край столбчатой клетки; G — гранулоцит; M — слизистая клетка; MC — маргинальный канал; ME — маргинальная эндотециальная клетка; P — столбчатая клетка; PC — проксимальный канал; R — красные кровяные тельца; S — субэпителиальное пространство; SE — нарушенные эпителиальные клетки.

Особенно сильное воздействие цинк оказывает на состояние жабр (рис. 9.5). Как правило, в жабрах отмечаются отделение эпителия, окклюзия центрального кровяного пространства и расширение центральных и маргинальных каналов. Высота жаберных пластинок прогрессивно уменьшается, и в конце концов центральное кровяное пространство полностью окклюдируется.

Это снижает потребление кислорода и поступление ионов через жабры, увеличивает гипоксию, оперкулярную и буккальную амплитуды, а также частоту дыхания и вызывает дыхательные спазмы. У рыб, испытавших интоксикацию цинком, наблюдаются и другие физические и биохимические изменения: 1) больше вырабатывается молочной и пуриновой кислот, вследствие чего снижается pH крови; 2) нарушаются функции почечной ткани и ферментов; 3) снижаются темпы роста, максимальные размеры и плодовитость; 4) нарушаются репродуктивные и поведенческие функции.

Человек. Хотя цинк по характеру взаимодействия с лигандами является переходным элементом между жесткими и мягкими акцепторами, он редко взаимодействует с серными и сульфгидрильными группами в биологических системах. Цинк — жизненно важный элемент: он формирует металлоферменты и участвует в биохимических процессах, в частности в синтезе нуклеиновых кислот и полипептидов. Токсичность цинка во многом зависит от его синергизма или антагонизма с другими тяжелыми металлами, особенно с кадмием. Повышенная аккумуляция тяжелых металлов может приводить к недостатку цинка в организме человека, что проявляется в подавлении ферментной активности и иммунной реакции, а также в более замедленном заживлении ран.

Литература

1. *Adams, T. G., G. J. Atchison, and R. J. Vetter.* 1980. The impact of an industrially contaminated lake on heavy metal levels in its effluent stream. Hydrobiologia 69: 187—193.
2. *Anderson, R. V., and J. E. Brower.* 1978. Patterns of trace metal accumulation in crayfish populations. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 20: 120—127.
3. *Ayling, G. M.* 1974. Uptake of cadmium, zinc, copper, lead and chromium in the Pacific oyster, *Crassostrea gigas*, grown in the Tamar river, Tasmania. Water Research 8: 729—738.
4. *Badsha, K. S., and M. Sainsbura.* 1977. Uptake of zinc, lead, and cadmium by young whiting in the Severn estuary. Marine Pollution Bulletin 8: 164—166.
5. *Badsha, K. S., and M. Sainsbury.* 1978. Aspects of the biology and heavy metal accumulation of *Ciliata mustela*. Journal of Fish Biology. 12: 213—220.
6. *Banat, K., Förstner, and G. Müller.* 1974. Experimental mobilization of metals from aquatic sediments by nitrilotriacetic acid. Chemical Geology 14: 199—207.
7. *Baudouin, M. F., and P. Scoppa.* 1974. Acute toxicity of various metals to freshwater zooplankton. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 12: 745—751.
8. *Benes, P., and E. Steinnes.* 1974. *In situ* dialysis for the determination of the state of trace elements in natural waters, Water Research 8: 947—953.
9. *Bothner, M. H., P. J. Aruscavage, W. M. Ferrebee, and P. A. Baedecker.*

1980. Trace metal concentrations in sediment cores from the Continental Shelf off the south-eastern United States. Estuarine and Coastal Marine Science 10: 523—541.

10. *Brković-Popović, I., and M. Popović.* 1977. Effects of heavy metals on survival and rtspiration rate of tubificid worms: Part I — Effects on survival. Environmental Pollution 13: 65—72.
11. *Brooks, R. R., and D. Rumsey.* 1974. Heavy metals in some New Zealand commercial sea fishes. New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research 8: 155—156.
12. *Brown, B. E.* 1977. Effects of mine drainage on the River Hayle, Cornwall. A: Factors affecting concentrations of copper, zinc, and iron in water, sediments and dominant invertebrate fauna. Hydrobiologia 52: 221—233.
13. *Brown, J. R., and L. Y. Chow.* 1977. Heavy metal concentrations in Ontario fish. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 17: 190—195.
14. *Brugmann, L.* 1981. Heavy metals in the Baltic Sea. Marinee Pollution Bulletin 12: 214—218.
15. *Buikema, A. L., Jr., C. L. See, and Cainrs, Jr.* 1977. Rotifer sensitivity to combinations of inorganic water pollutants. Virginia Water Resources Research Center Bulletin 92, 42 pp.
16. *Butterworht, J., P. Lester, and G. Nickless,* 1972. Distribution of heavy metals in the Severn estuary. Marine Pollution Bulletin 3: 72—74.
17. *Cammarota, V. A., Jr.* 1980. Production and uses of zinc. In: *J. O. Nriagu* (Ed.), Zinc in the environment, Part I, Ecological cycling. Wiley, New York, pp. 1—38.
18. Canadian Minerals Yearbooks. 1970—1979. Publishing Center, Department of Supplies and Services, Ottawa, Ontario.
19. *Chapman, G. A.* 1978. Toxicities of cadmium, copper, and zinc to four juvenile Stages of chinook salmon and steelhead. Transactions of the American Fisheries Society 107: 841—847.
20. *Eide, I., S. Myklestad, and S. Melsom.* 1980. Long-term uptake and release of heavy metals by *Ascophyllum nodosum* (L.) Le Jol. (Phaeophyceae) *in situ.* Environmental Pollution (Series A) 23: 19—28.
21. *Elgmork, K., A. Hagen, and A. Langeland.* 1973. Polluted snow in southern Norway during the winters 1968—1971. Environmental Pollution 4: 41—52.
22. *Elzerman, A. W., D. E. Armstrong, and A. W. Andren.* 1979. Particulate zinc, cadmium, lead, and copper in the surface microlayer of southern Lake Michigan. Environmental Science and Technology 13: 720—725.
23. *Emerson, R. R., D. F. Soule, M. Oguri, K. Y. Chen, and J. Lu.* 1976. Heavy metal concentrations in marine organisms and sediments collected near an industrial waste outfall. In: Proceedings of International Conference on Environmental Sensing and Assessment. Volume I, Las Vegas, Nevada, September 14—19, 1975, pp. 1—5.
24. *Farmer, G. J., D. Ashfield, and H. S. Samant.* 1979. Effects of zinc on jouvenile Atlantic salmon *Salmo salar*: acute toxicity, food intake, growth and bioaccumulation. Environmental Pollution 19: 103—117.
25. *Flos, R., A. Caritat, and J. Balasch.* 1979. Zinc content in organs of dogfish (*Scyliorhinus canicula* L.) subject to sublethal experimental aquatic zinc pollution. Comparative Biochemistry and Physiology 64C: 77—81.
26. *Franzin, W. G., and G. A. McFarlane.* 1980. An analysis of the aquatic macrophyte, *Myriophyllum exalbescens,* as an indicator of metal contamination of aquatic ecosystems near metal smelter. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 24: 597—605.
27. *Giesy, J. P., J. W. Bowling, and H. J. Kania.* 1980. Cadmium and zinc accumulation and elimination by freshwater crayfish. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 9: 683—687.
28. *Grieve, D., and K. Fletcher.* 1977. Interactions between zinc and suspended

sediments in the Fraser River estuary, British Columbia. Estuarine and Coastal Marine Science 5: 415—419.
29. *Hahne, H. C. H., W. Kroontje.* 1973. Significance of pH and chloride concentration in behavior of heavy metal pollution mercury(II), cadmium(II), zinc(II), and lead(II). Journal of Environmental Quality 2: 444—448.
30. *Harding, J. P. C., and B. A. Whitton.* 1977. Environmental factors reducing the toxicity of zinc to *Stigeoclonium tenue.* British Phycological Journal 12: 17—21.
31. *Harding, J. P. C., and B. A. Whitton.* 1978. Accumulation of heavy metals by *Lemanea* in European rivers affected by mining. British Phycological Journal (Abstract) 13: 200—201.
32. *Harding, J. P. C., and B. A. Whitton.* 1981. Accumulation of zinc, cadmium, and lead by field populations of *Lemanea.* Water Research 15: 301—319.
33. *Hart, B. T., and S. H. R. Davies.* 1981. Trace metal speciation in the freshwater and estuarine regions of the Yarra River, Victoria. Estuarine, Coastal and Shelf Science 12: 353—374.
34. *Hodson, P. V., and J. B. Sprague.* 1975. Temperature-induced changes in acute toxicity of zinc to Atlantic salmon (*Salmo salar*). Journal of the Fisheries Research Board of Canada 32: 1—10.
35. *Horowitz, A., and B. J. Presley.* 1977. Trace metal concentrations and partitioning in zooplankton, neuston, and benthos from the south Texas outer contiental shelf, Archives of Environmental Contamination ad Toxicology 5: 241—255.
36. *Ireland, M. P., and R. J. Wootton.* 1977. Distribution of lead, zinc, copper, and manganese in the marine gastropods, *Thais lapillus* and *Littorina littorea,* around the coast of Wales. Environmental Pollution 12: 27—41.
37. *Landy, M. P., and D. A. Peel.* 1981. Short-term fluctuations in heavy metal concentrations in Antarctic snow. Nature 291: 144—146.
38. *Legittimo, P. C., G. Piccardi, and F. Pantani.* 1980. Cu, Pb, and Zn determination in rainwater by differential pulse anodic stripping voltammetry. Water, Air, and Soil Pollution 4: 435—441.
39. *Mackay, N. J., M. N. Kazacos, R. J. Williams, and M. I. Leedow.* 1975. Selenium and heavy metals in black marlin. Marine Pollution Bulletin 6: 57—60.
40. *Manly, R., and W. O. George.* 1977. The occurrence of some heavy metals in populations of the freshwater mussel *Anodonta anatina* (L.) from the Riveer Thames. Environmental Pollution 14: 139—154.
41. *Mantoura, R. F. C., A. Dickson, and J. P. Riley.* 1978. The complexation of metals with humic materials in natural waters. Estuarine and Coastal Marine Science 6: 387—408.
42. *Mathis, B. J., and T. F. Cummings.* 1973. Selected metals in sediments, water, and biota in the Illinois River. Journal Water Pollution Control Federation 45: 1573—1583.
43. *Maxfield, D., J. M. Rodriguez, M. Buettner, J. Davis, L. Forbes, R. Kovacs, W. Russel, L. Schultz, R. Smith, J. Stanton, and C. M. Wai.* 1974. Heavy metal content in the semidents of the southern part of the Couer d'Alene lake. Environmental Pollution 6: 263—266.
44. *Melhuus, A., K. L. Seip, H. M. Seip, and S. Myklestad.* 1978. A preliminary study of the use of benthic algae as biological indicators of heavy metal pollution in Sørfjorden, Norway. Environmental Pollution 15: 101—107.
45. *Mills, W. L.* 1976. Water quality bioassay using selected protozoa, II. The effects of zinc on population growth of *Euglena gracilis.* Journal of Environmental Science and Health A11: 567—572.
46. *Montgomery, J. R., and R. J. Santiago.* 1978. Zinc and copper in particulate forms and soluble complexes with inorganic or organic ligands in the Guanajibo River and coastal zone, Puerto Rico. Estuarine and Coastal Marine Science 6: 111—116.

47. *Moore, J. W.* 1979. Diversity and indicator species as measures of water pollution in a subarctic lake. Hydrobiologia 66: 73—80.
48. *Myklestad, S., I. Eide, and S. Melsom.* 1978. Exchange of heavy metals in *Ascophyllum nodosum* (L.) Le Jol. *in situ* by means of transplanting experiments. Environmental Pollution 16: 277—284.
49. *Nriagu, J. O.* 1979. Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. Nature 279: 409—411.
50. *Nriagu, J. O., and R. D. Coker.* 1980. Trace metals in humic and fulvic acids from Lake Ontario sediments. Environmental Science and Technology 4: 443—446.
51. *Nriagu, J. O., H. K. T. Wong, and R. D. Coker.* 1981. Particulate and dissolved trace metals in Lake Ontario. Water Research 15: 91—96.
52. *Pagenkopf, G. K., and D. Cameron.* 1979. Deposition of trace metals in stream sediments. Water, Air, and Soil Pollution 11: 429—435.
53. *Peyton, T., A. McIntosh, V. Anderson, and K. Yost.* 1976. Aerial input of heavy metals into an aquatic ecosystem. Water, Air, and Soil Pollution 5: 443—451.
54. *Renfro, W. C.* 1973. Transfer of ^{65}Zn from sediments by marine polychaete worms. Marine Biology 21: 305—316.
55. *Roth, I., and H. Hornung.* 1977. Heav metal concentrations in water, sediments and fish from Mediterranean coastal area, Israel. Environmental Science and Technology 11: 265—269.
56. *Shiber, J. G.* 1980. Metal concentrations in marine sediments from Lebanon. Water, Air, and Soil Pollution 13: 35—43.
57. *Sillén, L. G., and A. E. Martell.* 1971. Stability constants of metal-ion complexes, Supplement No. 1, Special Publication No. 25, The Chemical Society, London, 865 pp.
58. *Sinley, J. R., J. P. Goettl, Jr. and P. H. Davies.* 1974. The effects of zinc on rainbow trout (*Salmo gairneri*) in hard and soft water. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 12: 193—201.
59. *Skei, J. M., and N. B. Price, S. E. Calvert, and H. Holtendahl.* 1972. The distribution of heavy metals in sediments of Sørfjord, West Norway. Water, Air, and Soil Pollution 1: 452—461.
60. *Skidmore, J. F., and P. W. A. Tovell.* 1972. Toxic effects of zinc, sulphate on the gills of rainbow trout. Water Research 6: 217—230.
61. *Skipnes, O., T. Roald, and A. Haug.* 1975. Uptake of zinc and strontium by brown algae. Physiologia Plantarum 34: 314—320.
62. *Smith, M. J., and A. G. Heath.* 1979. Acute toxicity of copper, chromate, zinc, and cyanide to freshwater fish: effect of different temperatures. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 22: 113—119.
63. *Steinberg, C.* 1980. Species of dissolved metals derived from oligotrophic hard water. Water Research 14: 1239—1250.
64. *Tabata, K.* 1969. Studies on the toxicity of heavy metals to aquatic animals and the factors to decrease the toxicity — II. The antagonistic action of hardness components in water on the toxicity of heavy metal ions. Bulletin of the Tokai Regional Fisheries Research Laboratory 58: 215—232.
65. *Tessier, A., P. G. C. Campbell, and M. Bisson.* 1980. Trace metal speciation in the Yamaska and St. François rivers (Quebec). Canadian Journal of Earth Sciences 17: 90—105.
66. *Trollope, D. R., and B. Evans.* 1976. Concentrations of copper, iron, lead, nickel and zinc in freshwater algal blooms. Environmental Pollution 11: 109—116.
67. United States Minerals Yearbooks. 1901—1979. Bureau of Mints, US Department of the Interior, Washington, D. C.
68. *Van Loon, J. C., and R. J. Beamish.* 1977. Heavy-metal contamination by atmospheric fallout of several Flin Flon area lakes and the relation to fish

populations. Journal of the Fisheries Research Board of Canada 34: 899—906.

69. *Vinikour, W. S., R. M. Goldstein, and R. V. Anderson.* 1980. Bioconcentration patterns of zinc, copper, cadmium and lead in selected fish species from the Fox River, Illinois. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 24: 727—734.
70. *Wilson, A. L.* 1976. Concentrations of trace metals in river waters, a review. Technical Report No. 16, Water Research Centre, Medmenham Laboratory and Stevenage Laboratory, U. K.
71. *Young, D. R., T. K. Jan, and T. C. Heesen.* 1978. Cycling of trace metal and chlorinated hydrocarbon wastes in the southern California Bight. In: *M. L. Wiley* (Ed.), Estuarine interactions. Academic Press, New York, pp. 481—496.
72. *Young, D. R., T. K. Jan, G. P. Hershelman.* 1980. Cycling of zinc in the nearshore marine environment. In: *J. O. Nriagu* (Ed.), Zinc in the environment. Wiley, New York, pp. 297—335.
73. *Zitko, V., and W. G. Carson.* 1977. Seasonal and development variation in the lethality of zinc to juvenile Atlantic salmon *(Salmo salar)*, Journal of the Fisheries Research Board of Canada 34: 139—141.

10. Воздействие тяжелых металлов на природные водные системы

Поступление сточных вод, содержащих тяжелые металлы, может привести к многочисленным физическим, химическим и биологическим изменениям в водных системах. Эти изменения можно разделить на две категории: 1) изменения, связанные с влиянием условий окружающей среды на поведение металлов; 2) изменения, связанные с влиянием металлов на состояние окружающей среды. В первом случае наибольшее значение имеют те условия, которые могут приводить к изменению форм нахождения и токсичности металлов, т. е. дифференцированное поступление антропогенных веществ и природного материала, качество поступающих сточных вод, содержание хелатов и взвешенных твердых частиц. Биологические реакции, являющиеся следствием влияния тяжелых металлов на окружающую среду, весьма разнообразны. Например, в зависимости от условий окружающей среды может иметь место изменение плотности, разнообразия, групповой структуры и видового состава популяций. Характер и степень этих изменений зависят главным образом от уровней содержания и форм нахождения тяжелых металлов в воде и донных отложениях. Следовательно, физико-химические процессы в сточных и природных водах оказывают большое, хотя и косвенное, влияние на характер биологических изменений.

В данной главе рассматривается влияние сточных вод, содержащих тяжелые металлы, на физические, химические и биологические процессы в природных водах. Особое внимание уделяется воздействию точечных источников загрязнения, поскольку они поставляют большую часть металлов в природные водотоки и водоемы. Кроме того, именно эти источники являются главным объектом исследований для сотрудников агентства по мониторингу и специалистов в области охраны окружающей среды.

Физико-химическое воздействие

Водная система характеризуется вариациями содержаний взвешенных веществ, коллоидных частиц, природных и синтетических лигандов в продольном профиле и вариациями окислительно-восстановительных условий, степени смешения вод, плотности расселения живых организмов в вертикальном профиле. Распределение и миграция металлов в природных водах в значительной мере зависят от сочетания этих переменных. Например, такие преобразования форм нахождения химических элементов, как метилирование и восстановление до металлов, во многом определяются влиянием окружающей среды. Аккумуляция металлов в донных отложениях водных систем является следствием связывания их со взвешенным веществом и последующего осаждения. Природные и синтетические органические лиганды и хлоридные комплексы металлов ослабляют сорбцию и увеличивают время их пребывания в водной толще. По существу, формы нахождения металлов определяются окружающей средой, а их изменения являются ответом на изменение ее состояния.

Распределение и миграция металлов в водных системах контролируются преимущественно характером донных отложений и водной массы. Интенсивность поступления металлов из донных отложений зависит от физической структуры и химической природы последних, определяющих в свою очередь силу связи с ними химических элементов. Физико-химические условия водной массы определяют формы миграции металлов: взвешенную, коллоидную, растворенную ионную и в виде комплексных соединений. Природные и антропогенные факторы формируют особенности активной части донных отложений и водной массы, в которой переносятся тяжелые металлы. Таким образом, водные системы характеризуются большим разнообразием особенностей распределения и миграции металлов.

Ниже рассматриваются шесть типичных водных систем, изучавшихся в течение продолжительного времени.

Река Оттава. Эта река длиной 1113 км и со средним расходом воды 2100 м³/с (меньше, чем у Рейна, но больше, чем у реки Арканзас) берет начало в пределах водосбора озера Тимискаминг (Канада) и впадает в реку Святого Лаврентия у Монреаля. Площадь водосборного бассейна (провинции Онтарио и Квебек) составляет 143 400 км². Эту территорию когда-то покрывал ледник. В настоящее время здесь широко развиты глинистые отложения. Воды реки используются для питьевого, бытового, промышленного водоснабжения (главным образом для целлюлозно-бумажного производства) и в рекреационных целях. В результате промышленной деятельности и

использования реки для сплава леса в нее поступило большое количество органических веществ. В частности, древесные частицы составляют существенную часть донных отложений реки Оттавы.

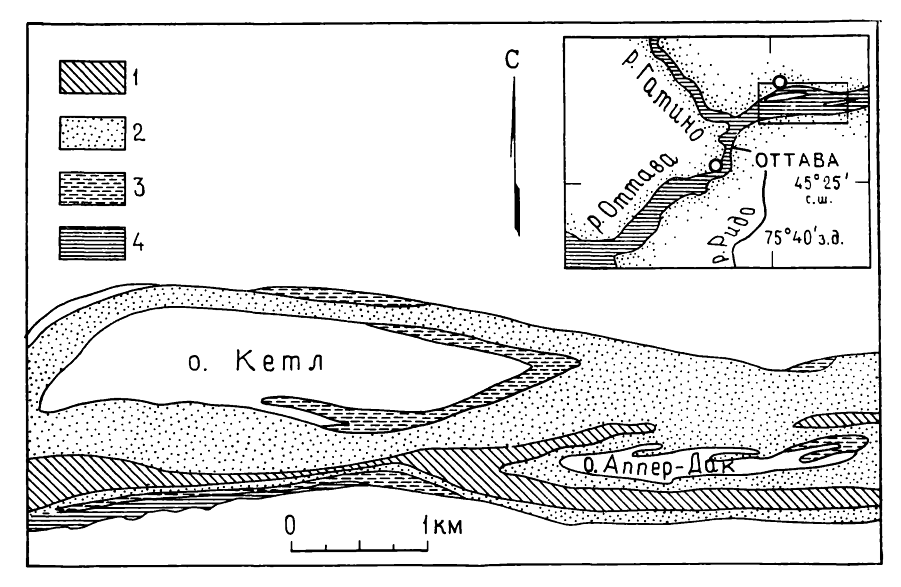


Рис. 10.1. Литологическая схема изученного участка русла реки Оттавы. На вставке показано расположение целлюлозно-бумажных фабрик [20]. *1* — крупный песок (>0,5 мм; ∅ 1); *2* — тонко- и среднезернистый песок (0,5—0,125 мм; ∅1—3); *3* — ил (0,125—0,0078 мм; ∅ 3—7); *4* — глина (<0,0078 мм; ∅>7).

На участке реки протяженностью 4,8 км, непосредственно ниже города Оттавы, в течение пяти лет детально изучались распределение и перенос ртути (рис. 10.1). Для этого были выбраны следующие компоненты водной среды, различающиеся по физическим и биологическим особенностям:

1) взвешенные минеральные и органические частицы, которые задерживаются фильтром с диаметром пор 0,45 мкм;

2) фильтрат, т. е. та часть воды, которая пропускается фильтром с диаметром пор 0,45 мкм;

3) донные отложения, представленные главным образом органическими веществами и микроорганизмами;

4) крупные беспозвоночные, преимущественно бентосные виды и виды, связанные с растениями;

5) высшие растения (корни, надводные и подводные части);

6) рыбы.

Таблица 10.1. Распределение и перенос ртути в реке Оттавс, 1973 г. [16]

Компонент	Общее количество ртути, кг	Общее содержание ртути [a], млрд$^{-1}$	Органическая фракция, млрд$^{-1}$	Общая ртуть, г		Ежегодный перенос ртути, кг	
				неорганическая	органическая	Масса	Масса
Вода	$23 \cdot 10^3$	~0,03	См. текст	350	—	$6,6 \cdot 10^{13}$	$1,3 \cdot 10^3$
Донные отложения[б]	$0,33 \cdot 10^9$	41	0,01	13 530	135	$8,3 \cdot 10^7$	3,4
Взвешенное вещество	$222 \cdot 10^3$	440	~0,3	98	29	$6,4 \cdot 10^8$	$2,90 \cdot 10^2$
Бентосные беспозвоночные	$11,1 \cdot 10^3$	220	~0,3	2,4	0,7	—	—
Высшие растения	$65,4 \cdot 10^3$	100	0,20	6,5	1,3	—	—
Рыбы[в]	$6,0 \cdot 10^3$	180	0,85	1,1	0,9	—	—

[а] Содержание ртути в воде, беспозвоночных, рыбах и растениях дано на сырой вес, а в донных отложениях и взвешенном веществе — на сухой вес. [б] Данные для верхнего 4-см слоя. [в] Данные для желтого окуня, в других видах содержания существенно выше.

Исследования проводились в 1972—1977 гг. с целью определения среднегодовых содержаний ртути в каждом выбранном компоненте [15]. В табл. 10.1 приведены данные за типичный год.

Распределение и перенос ртути в значительной мере были связаны с донными отложениями, взвешенным веществом и водной фазой. В связи с тем что небольшая доля ртути ассоциировалась с биотой, ее перенос живыми организмами первоначально не был обнаружен. Однако даже это небольшое количество метилртути имело важное экологическое значение ввиду ее высокой токсичности. Следовательно, важно было определить это количество и выяснить механизм образования и миграцию метилртути в водной среде. С другой стороны, изучение общего содержания ртути и различных типов осадков позволило оценить временно́й аспект проблемы. Содержание метилртути было заметно выше в высших организмах, но общее содержание ртути в различных компонентах было примерно одинаковым.

Таблица 10.2. Снижение содержания ртути в донных отложениях и водах реки Оттавы [16]

Район*	Площадь, тыс. м^2	Общее содержание ртути, млрд$^{-1}$, сухой вес					Период полувыведения**, годы
		1972	1973	1974	1975	1976	
1	550	123	20	29	25	5	0,95
2	696	380	312	222	130	170	2,60
3	3522	58	27	14	8	10	0,98
4	130	403	62	107	—	—	1,05
5	140	420	129	98	58	50	0,95
Вода	—	0,038	0,013	~0,01	~0,02	—	—

* Районы: 1 — северное русло выше фабрики (песок, древесные обломки); 2 — северное русло ниже фабрики (песок, древесные обломки, глина, ил); 3 — главное русло (крупный песок); 4 — остров Кетл и берега острова Аппер-Дак (средне- и тонкозернистый песок); 5 — прибрежная зона озера Онтарио (глина). ** Период полувыведения рассчитан на основе данных о рыбах, возраст которых 3 года. Большинство данных за 1975 и 1976 гг. находятся на уровне фоновых значений.

Хотя большая часть ртути была связана с речными отложениями, ее перенос в составе последних протекал медленно (табл. 10.1). Очистка донных отложений зависела от интенсивности десорбции ртути и последующего ее переноса. Содержание ртути в донных отложениях снижалось почти экспоненциально (табл. 10.2). Период полувыведения ртути на большей части изученного участка реки составлял 0,95—1,05 года, достигая 2,6 года ниже завода по производству целлюлозы. Расчеты коэффициентов распределения осадок/вода позволяют

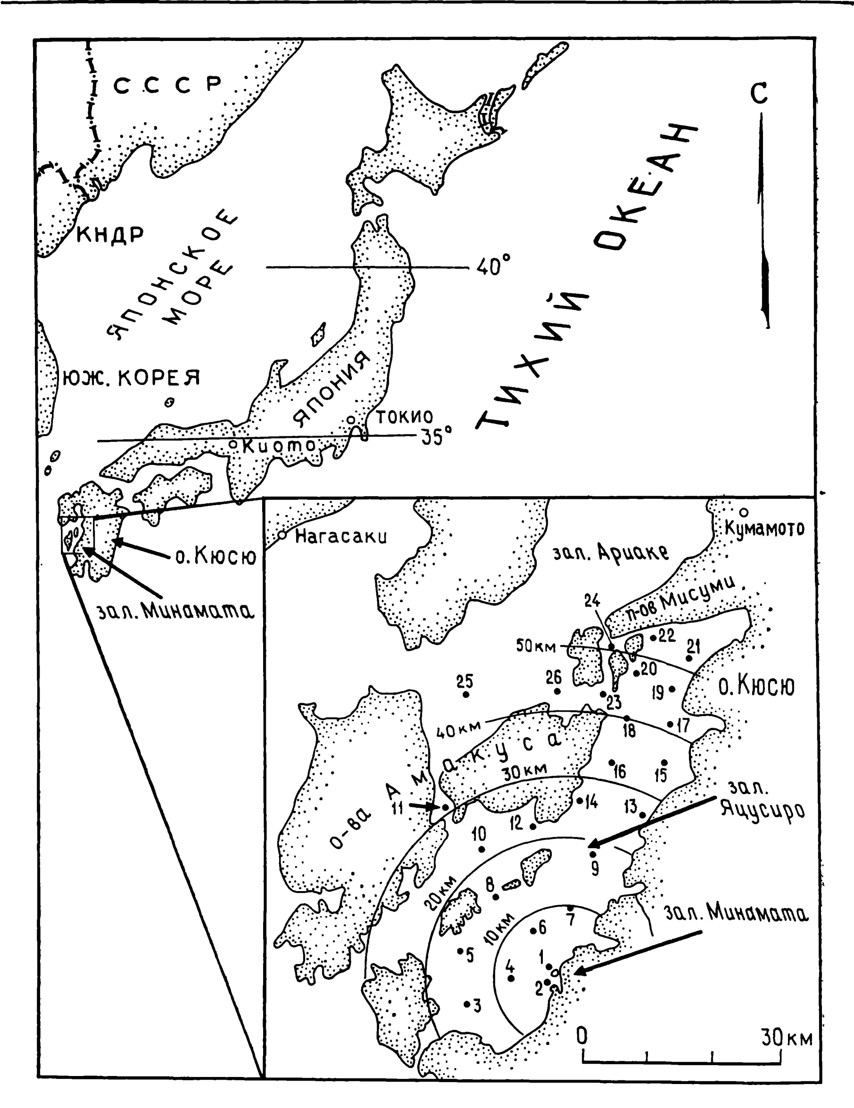


Рис. 10.2. Расположение станций опробования в заливах Яцусиро и Минамата [11].

определить общую нагрузку ртути на водоток и характер ее поведения в последнем.

Изучение реки Оттавы показывает, что водная масса, содержащая органические соединения с малым молекулярным весом [18, 19], играет более важную роль в переносе ртути,

нежели взвешенные твердые частицы или сами донные отложения. Предполагается, что количество биологически доступной ртути с периодом полувыведения один или два года будет уменьшаться, а наличие ртути в долгоживущей биоте будет определяться продолжительностью жизни последней.

Залив Минамата. Для изучения миграции ртути из залива Минамата в залив Яцусиро было проведено исследование [11], аналогичное проекту по реке Оттаве. Небольшой по размерам (3 км^2) залив Минамата омывает юго-западный берег острова Кюсю в Японии (рис. 10.2). Интенсивные приливно-отливные явления обусловливают водообмен, достигающий 20% общего объема воды в заливе (или 6 млн. т). Залив Яцусиро является небольшим внутренним морем, окруженным со всех сторон островами Амакуса (рис. 10.2).

Содержание ртути в донных отложениях залива Яцусиро определялось на 26 станциях опробования с 1975 г. (рис. 10.2).

Таблица 10.3. Накопление ртути в заливе Яцусиро за период с 1975 по 1978 г. [11]

Расстояние от источника, км	Площадь, км^2	Масса верхнего 4-см слоя донных отложений, тыс. т	Содержание ртути в 1975 г., г/т [б]	Масса ртути в 1975 г., т	Увеличение количества ртути за 1975—1978 гг., т
Залив Минамата	3	1500[а]	25—774	150[в]	
3—5	8	520	2500	1,30	2,25
5—10	64	4160	0,675	2,81	4,36
10—20	203	13 200	0,340	4,50	5,93
20—30	213	13 800	0,230	3,18	3,28
30—40	61	3960	0,185	0,73	0,57
40—50	48	3120	0,170	0,53	0,28
50—	36	2340	0,160	0,38	0,16
Всего	633	41 100	—	13,43	16,83

[а] По данным префектуры Кумамото. [б] Среднее или рассчитано по кривой дисперсии. [в] По данным Кумамото.

Исследования показали широкую миграцию ртути (около 16,8 т), связанной с донными отложениями залива Минамата, за период с 1975 по 1978 г. (табл. 10.3). В табл. 10.4 приведены данные о темпах очистки различных водных систем США, Канады и Японии, выраженной через период полувыведения ртути.

На рис. 10.3 показан характер корреляции отношения содержаний метилртути и общей ртути, рассчитанных на основе 21 полевого определения (черные кружки) и изучения 11 со-

Таблица 10.4. Темпы выведения (период полувыведения) ртути из различных водных систем [11]

Место отбора проб	Период полувыведения, годы	Темпы водообмена, годы
Полевые исследования		
Река Оттава (Канада)	1,5—2,7	0,0008
Озеро Вашингтон (США)	1,25	2,4
Озеро Мичиган (США)	22	0,12
Залив Минамата	18,2	0,007
Лабораторные эксперименты		
Донные отложения реки Оттавы (Канада)	2,1—177	0,0003

стояний равновесия (черные треугольники). Эти данные были использованы для оценки увеличения содержания ртути в заливе Яцусиро. На основе полученного уравнения было вычислено количество метилртути в донных отложениях за период 1975—1978 гг. Установлено, что содержание метилртути в донных отложениях залива увеличивалось в год на 5,8%, а общее содержание ртути — на 42%. Высокая миграция ртути из за-

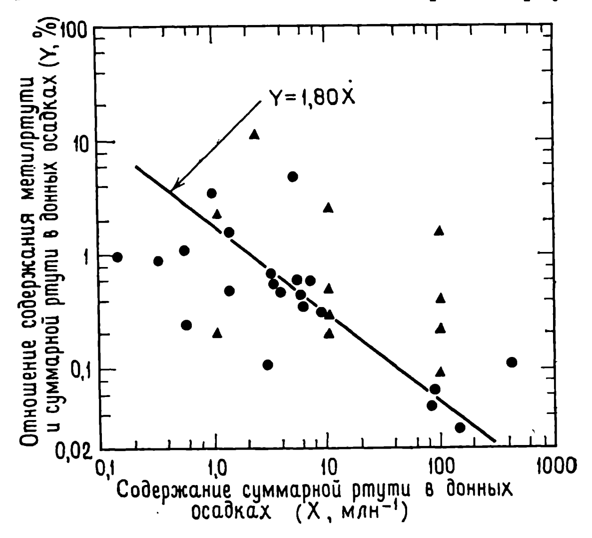


Рис. 10.3. Накопление ртути в донных отложениях залива Яцусиро [11].

лива Минамата за 1975—1978 гг. (17 т) по сравнению с периодом 1960—1975 гг. (9 т) обусловлена увеличением интенсивности торгового судоходства в заливе.

С учетом водообмена в результате приливно-отливных явлений период полувыведения загрязнителя в заливе Минамата должен составлять 1,6 дня при условии полного смешения. Однако данные полевого опробования со всей ясностью показывают, что загрязнение донных отложений остается высоким и 20 лет спустя. Следовательно, водообмен, значительный сам по себе, не может быть причиной очистки залива от ртути. Этим залив заметно отличается от таких объектов окружающей среды, как река Оттава, где большие массы движущейся воды вызывают перенос речных отложений [15]. Период полувыведения ртути в заливе Минамата определен в 18,2 года. Интенсивность удаления ртути из осадков невелика, чем и объясняется существование в донных отложениях участков, интенсивно загрязненных ртутью. Предполагается, что половина запасов ртути в осадках (150 т в 1975 г., согласно оценке) будет выведена из залива к 1996 г.

Таблица 10.5. Запасы метилртути (в тоннах) в заливе Яцусиро [11]

Расстояние от источника, км	Количество ртути в 1975 г.		Количество ртути в 1978 г.	
	Общее содержание Hg	Метилртуть	Общее содержание Hg	Метилртуть
3—5	1,30	0,011	3,5	0,015
5—10	2,81	0,069	7,17	0,085
10—20	4,50	0,187	10,43	0,226
20—30	3,18	0,179	6,46	0,207
30—40	0,73	0,049	1,30	0,056
40—50	0,53	0,038	0,81	0,042
50—	0,38	0,029	0,54	0,030
Всего	13,43	0,562	30,26	0,661

Река Рур. Рур — приток Рейна — типичная западноевропейская река. Среднегодовой расход воды составляет 77 м³/с, но он может колебаться в течение года в пределах 1 : 1000. Площадь водосборного бассейна со значительной эрозионной расчлененностью равна 4500 км² (рис. 10.4). Река служит источником промышленного, питьевого и бытового водоснабжения для района с населением 6 млн. человек. В пределах бассейна Рура расположены различные металлообрабатывающие и гальванические (около 300) предприятия. Промышленные и бытовые сточные воды после совместной обработки сбрасы-

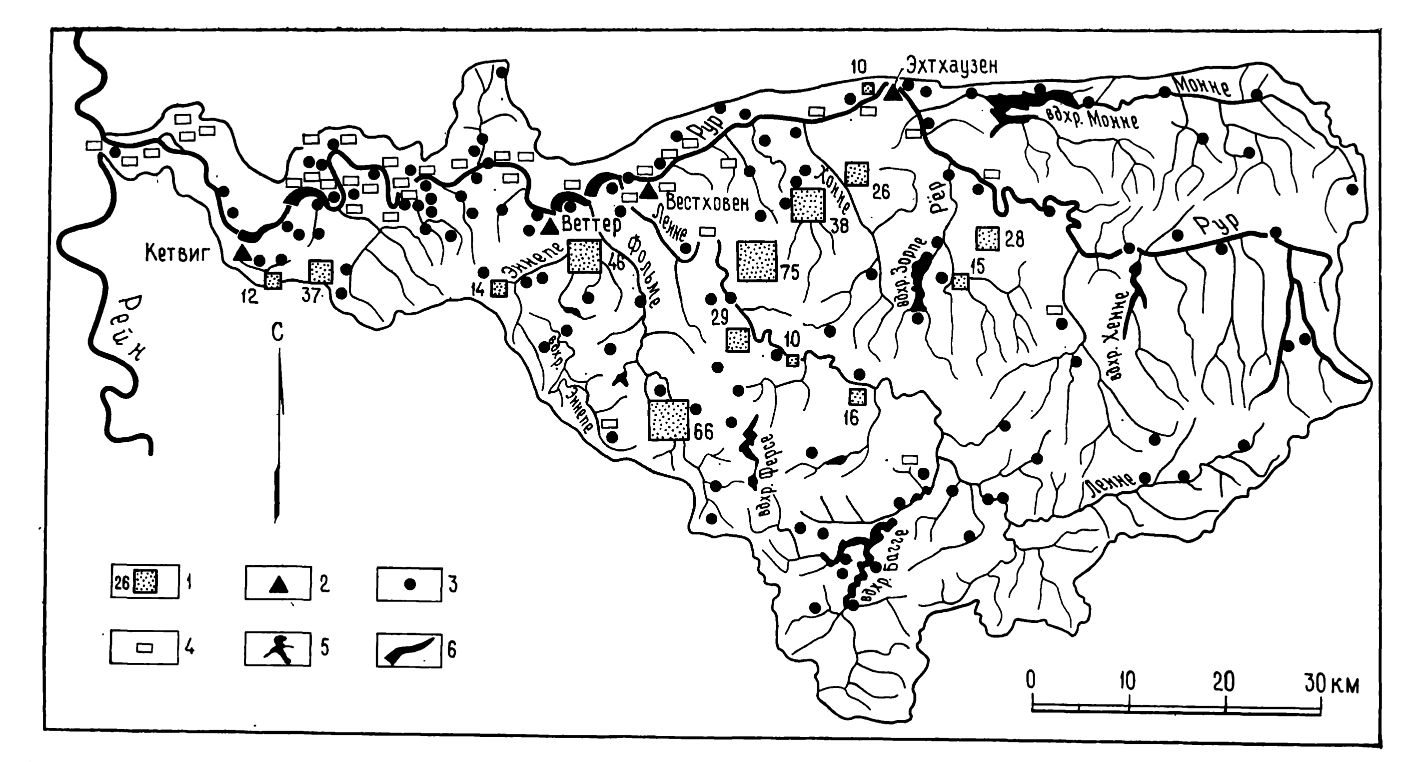


Рис. 10.4. Схема расположения металлообрабатывающих предприятий и станций опробования в бассейне реки Рур [10]. *1* — номер предприятия; *2* — станция стационарного опробования; *3* — очистные сооружения; *4* — станции перекачивания; *5* — водохранилища; *6* — пруды.

ваются в реку. Различия в способах первичной обработки приводят к разнообразию форм нахождения металлов, вследствие чего качество поступающих в реку сточных вод нестабильно.

Имхофф и др. [10] изучили происхождение, уровни содержания и миграцию химических элементов в водах Рура в период с 1970 по 1978 г. В табл. 10.6 приведены средние концентрации семи тяжелых металлов в районе четырех станций опробования. Содержание металлов возрастает в районе Веттера, где расположены водохранилища местного значения Балденей и Кетвиг. В среднем и нижнем течении реки воды более обогащены тяжелыми металлами.

Таблица 10.6. Среднее содержание (в мкг/л) тяжелых металлов в водах Рура [10]

Расстояние от устья реки, км	Станция опробования			
	Этхаузен 127	Вестхофен 95	Веттер 82	Кетвиг 22
	1972—1974	1972—1974	1972—1978	1972—1978
Цинк	69	102	226	136
Никель	16	47	62	49
Медь	9	24	44	26
Хром	6	16	20	10
Свинец	21	17	17	10
Кадмий	1,4	2,1	2,3	1,4
Ртуть	0,04	0,06	0,07	0,05

Для характеристики качества вод в зависимости от их расхода были построены кумулятивные кривые (кривые частот накопления) концентраций элементов для каждой конкретной станции опробования. Полученные кривые сравнивались с верхним нормативным значением (А31) Европейского стандарта питьевых вод. Установлено, что 95% отмеченных концентраций не превышали значения А31 Европейского стандарта питьевых вод, что свидетельствует о пригодности вод Рура для питья. Примерно 55% всех поступающих в реку металлов связано со сточными водами, а остальные — с природными источниками. Около 31% металлов, обнаруженных в реке, связано с донными отложениями и грунтами.

Концентрации металлов были использованы для расчета коэффициента k:

$$k = \frac{C_{99}}{C_1},$$

где C_{99} — концентрации с вероятностью 99% и C_1 — концентрации с вероятностью 1%.

Таблица 10.7. Классификация кумулятивных кривых изученных элементов [10]

Тип	>100	30—100	10—30	3—10	<3
I				Ni Co Li Na B	Co Sr K B
II			Hg	Cu Mn (As)	Sr K
III		Be	Be	Pb Zn Fe (Hg)	
IV	Cr		Cd Cr Se	Cd Cr As Se	

Тип I — градиент кумулятивной кривой возрастает с увеличением средних концентраций; тип II — кумулятивная кривая практически параллельна; тип III — градиент кумулятивной кривой снижается с уменьшением средних концентраций; тип IV — незакономерное изменение градиента кумулятивной кривой.

Значения этого коэффициента в зависимости от содержания металлов и их вариаций вниз по течению реки были разделены на пять классов, а медианные значения на кумулятивных кривых по характеру их изменения — на четыре типа (табл. 10.7). Например, никель принадлежит к классу k=3—10 и к типу I. Это означает, что 1) концентрации никеля изменяются слабо и практически не зависят от изменения расхода воды в реке; 2) дисперсия содержаний уменьшается с их повышением. Отмеченные факты обусловлены разнообразием источников поступления никеля в реку, что приводит к определенному вы-

равниванию распределения концентраций как во времени, так и в пространстве. Медь принадлежит к тому же классу, что и никель, хотя вариабельность распределения ее концентраций не зависит от места опробования, где были получены средние значения. Свинец и цинк относятся к тому же классу ($k=3-10$), но уже к типу III. С увеличением их концентраций возрастает вариация распределения. Это показывает, что некото-

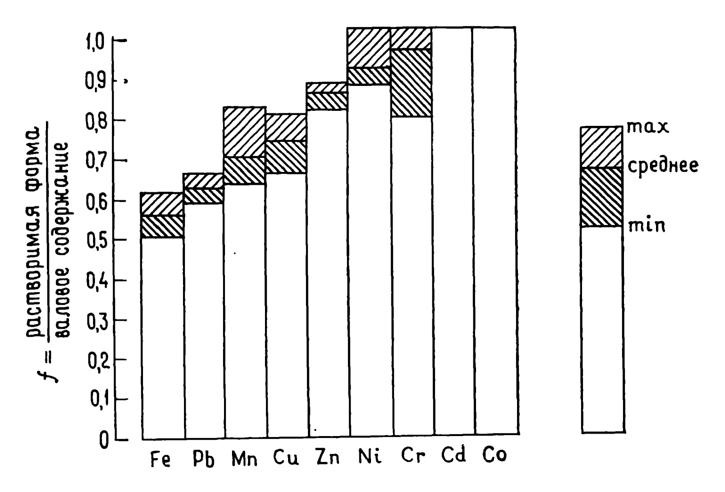


Рис. 10.5. Соотношение растворенных форм металлов и валовых содержаний последних в водах реки Рур [10].

рые заводы периодически сбрасывают значительные количества этих металлов. Для распределений кадмия и хрома характерны значительные вариации, которые не зависят от места опробования и средних концентраций. Максимальные значения коэффициентов вариации при $k>100$ наблюдались для хрома, поступающего в основном со сточными водами металлообрабатывающих предприятий.

При поступлении различных количеств металлов из точечных источников загрязнения их концентрации, как правило, убывают вниз по реке. Это отражается в снижении значений коэффициента k. Снижение содержаний химических элементов зависит от интенсивности сорбции, процессов седиментации и степени разбавления речными и грунтовыми водами. Огромную роль в миграции элементов играют взвешенные формы (рис. 10.5). Так, существенная доля свинца и железа переносится во взвешенных формах (в среднем 38 и 45% соответственно). Кадмий и кобальт мигрируют преимущественно в растворенных формах. Отношение количества металла, связанного с ра-

створенными формами, к общему его содержанию имеет следующий порядок:

$$Pb < Cu < Zn < Ni < Cr < Cd.$$

Таким образом, при поступлении сточных вод в реку содержание свинца быстро снижается с удалением от источника загрязнения, а содержание кадмия медленно падает, так как он более подвижен. Остальные элементы по интенсивности миграции занимают промежуточное положение. Расчет баланса поступления тяжелых металлов в Рур показал, что 45% их количества связано с природными или неточечными источниками, а остальные 55% — со сточными водами городов и промышленных предприятий. Около 40% всей массы металлов, поступивших в реку, находится в донных отложениях четырех искусственных озер, расположенных в среднем и нижнем течении Рура. На основе содержаний металлов в сточных водах и учета их фоновых уровней в питьевых водах был рассчитан показатель нагрузки, выражаемый в мг/человек/сут. Наивысшие значения этого показателя характерны для цинка, средние — для меди и минимальные — для хрома.

Река Рейн. Рейн, имеющий среднегодовой расход воды 2200 м³/с, течет по территории 10 европейских стран. Расход воды в течение года чрезвычайно стабилен из-за поступления талых снеговых и ледниковых вод с Альп летом и обильных дождей в Базеле зимой. Этим обусловлено широкое использование Рейна в качестве источника водоснабжения для питьевых и промышленных целей. В то же время река сильно загрязнена, на что указывают высокие содержания металлов в донных отложениях (табл. 10.8).

Таблица 10.8. Накопление металлов (в мг/кг) в донных отложениях Рейна [33, 34]

Металл	Среднее содержание в земной коре	Речные илы, Рейн, 1788 г.	Речные илы, Рейн, 1975 г.
Мышьяк	5	13	54
Кадмий	0,2	0,3	30
Хром	200	90	820
Медь	70	25	325
Свинец	16	30	400
Ртуть	0,5	0,2	10
Никель	80	40	80
Цинк	130	100	1900

Содержания металлов в воде сравнительно невысокие (средние значения: As — 0,007, Cd — 0,0015, Cr — 0,023, Cu — 0,012, Hg — 0,0003, Zn — 0,01 мг/л), хотя максимальные значения превышают предельные уровни, установленные IAWR [34]. В пределах дельтовой равнины на территории Нидерландов (Рейн, Шельда, Маас, Эмс) металлы мигрируют преимущественно во взвешенных формах. Большая часть тонких частиц приносится в этот район Рейном, транспортирующим 3,5 млн. т взвешенных веществ размером менее 16 мкм при годовом стоке воды 73 км^3. Именно со взвешенными формами связано наибольшее количество переносимых металлов (табл. 10.9), что характерно и для других рек [6].

Таблица 10.9. Ежегодный перенос тяжелых металлов (в тоннах) в реке Рейн [3]

Металл	Вода	Фракция <16 мкм	Вода/взвешенные частицы (<16 мкм)
Мышьяк	375	500	1:1,3
Кадмий	125	105	1:0,8
Хром	1250	2820	1:2,3
Медь	765	1355	1:1,8
Свинец	695	1830	1:2,6
Ртуть	42	53	1:1,3
Никель	765	235	1:0,3
Цинк	11 380	6705	1:0,6

В эстуариях многих рек отмечается мобилизация металлов из твердого взвешенного вещества. Например, при интенсивных приливах органические вещества и хлориды, содержащиеся в морской воде, активно десорбируют металлы из взвесей. Так, в эстуарии Рейна наиболее существенная десорбция отмечается для кадмия и ртути, далее в порядке ее снижения следуют медь, цинк, свинец, хром и мышьяк. Никель десорбируется на уровне 50%. Для лантана и марганца десорбция не фиксировалась. Различные темпы мобилизации металлов обусловлены непостоянством природы фульвокислот — главных агентов десорбции. Эти кислоты изменяются от сильно алифатических до фенольных ароматического ряда.

Сооружение плотин и дамб в придельтовых районах Рейна исключает влияние приливов на поведение металлов, что приводит, в частности, к интенсивному осаждению взвешенных веществ и уменьшению темпов десорбции металлов. Распределение и миграция металлов в эстуариях были рассмотрены в предыдущих главах.

Река Дунай. Дунай начинается в ФРГ и течет по территории восьми стран Восточной и Западной Европы (рис. 10.6), являясь источником питьевого и промышленного водоснабжения. В связи с открытием в 1980-х годах канала Рейн — Майн — Дунай и возрастающей антропогенной нагрузкой на его систе-

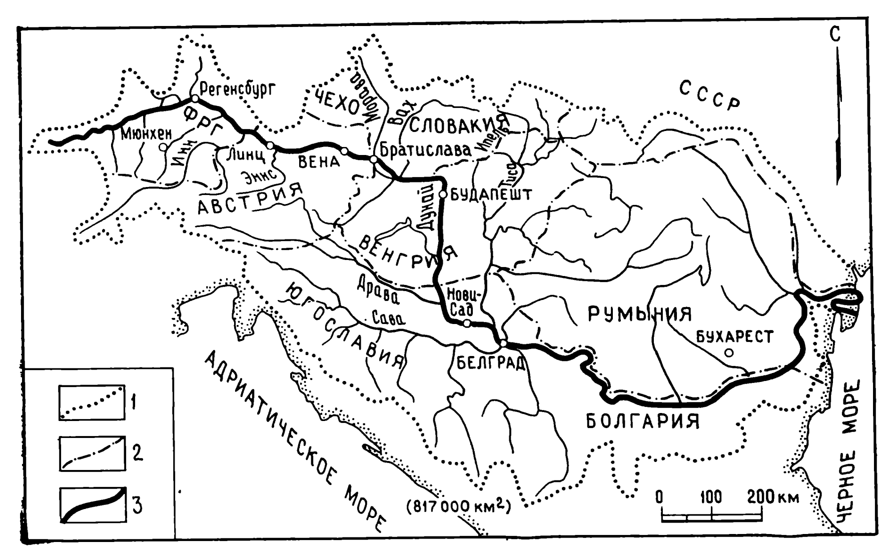


Рис. 10.6. Водосборный бассейн Дуная [1]. *1* — границы речных бассейнов; *2* — границы государств; *3* — река Дунай.

му была разработана комплексная программа мониторинга и оценены происходящие в результате этого процессы. В настоящее время качество воды на всем протяжении реки удовлетворительно, что обусловлено интенсивной аккумуляцией металлов в донных отложениях в результате сорбции, осаждения и соосаждения растворенных форм химических элементов (табл. 10.10). На отдельных участках реки отмечается четкая корреляция между содержанием тяжелых металлов и содержанием

Таблица 10.10. Содержание металлов (в мг/кг) в донных отложениях Дуная на участке Соб — Будапешт [1]

Содержание	Hg	Cd	Pb	Zn	Mn	Fe
Минимальное	0,2	7	100	400	1200	2500
Максимальное	2,7	15	430	3000	3000	17 000

марганца и железа в донных отложениях [1]. Повышенное содержание растворенной ртути, вероятно, связано с поступлением комплексообразующих веществ биогенного и(или) хемогенного происхождения (табл. 10.11). Для дальнейшего снижения уровня промышленного и бытового загрязнения планируются мероприятия по улучшению систем очистки сточных вод.

Таблица 10.11. Содержание ртути и кадмия в водах Дуная в районе города Соб [1]

Год	Среднее содержание		Средний расход воды, м³/с
	Hg	Cd	
1977	0,32	0,58	2350
1978	0,80	0,92	2110
1979	0,88	0,69	2330

Река Миссисипи. Пресли и др. [17] сообщили об интенсивном загрязнении свинцом и кадмием донных отложений обширного участка дельты Миссисипи. Как установлено, с территории США этой рекой выносится огромное количество взвешенных и растворенных веществ (соответственно 66 и 60% от стока всех рек США). За последние десятилетия концентрация свинца в донных отложениях реки по сравнению с фоном (20 мг/кг) увеличилась на 70%. Это связано с увеличением его промышленных выбросов и использованием в качестве присадок к бензину (с 1940 г.). Высокое содержание взвешенных веществ в воде (100—500 мг/л) и значения pH (7,5—8,1) обусловливают перенос этого элемента (до 90%) во взвешенной форме. Остальная часть связана преимущественно с донными отложениями. Таким образом содержание металла в растворенной форме очень низкое (0—2 мкг/л) и не представляет серьезной опасности.

Заключение. Типы ассоциаций и поведение металлов зависят от условий водной среды, в частности от присутствия органических соединений с низким молекулярным весом (река Оттава), активности и перемещения донных отложений (залив Минамата), особенностей распределения взвешенных веществ (Рейн) и процессов седиментации (Рур, Дунай). Снижение концентраций металлов, поступающих в водную массу, зависит от их пространственного рассеяния от источника загрязнения и процессов сорбции с последующим захоронением в донных отложениях. Время пребывания тяжелых металлов в воде зависит от характера комплексообразующих процессов, распределяющих их между различными компонентами и фазами. Фи-

зико-химические преобразования и процессы в донных отложениях распределяют металлы по фракциям различной биологической доступности.

Воздействие на биоту

Водные растения. Влияние тяжелых металлов на водные растения чрезвычайно разнообразно. Главные ответные реакции — снижение разнообразия и плотности популяций — характерны, как правило, для наиболее загрязненных районов [2]. Однако аналогичные изменения отмечаются в умеренно и слабо загрязненных водных системах. Кроме того, реакция популяции на воздействие тяжелых металлов существенно зависит от ряда естественно изменяющихся параметров водной среды — освещенности и температуры [21]. Все это позволяет считать, что существующие программы биологического мониторинга, учитывающие характер изменения сообществ, не свободны от ряда недостатков. Более того, эти программы не должны базироваться только на оценках изменения плотности и разнообразия биологических популяций (так называемом критерии сообщества).

Как уже указывалось, многие водные растения обладают способностью адаптироваться к воздействию тяжелых металлов, и, таким образом, присутствие растений в сильно загрязненных водах может просто отражать их адаптацию к изменившимся условиям водной среды. Это может приводить к неправильной оценке размеров и интенсивности загрязнения. Другим фактором необъективной оценки влияния тяжелых металлов, основанной лишь на критерии сообщества, является способность водорослей формировать разновидности (расы), которые морфологически выражены нечетко. Каждая из этих рас может иметь особые условия роста и, следовательно, поразному реагировать на воздействие загрязняющих веществ.

Поступление сточных вод, загрязненных тяжелыми металлами, может приводить также к изменению физических условий в природных водных системах. В частности, это проявляется в изменении размеров твердых частиц и содержаний органических веществ в субстрате, а также в изменении pH воды. Водные растения реагируют на такие пертурбации изменением плотности, видового состава и разнообразия, поэтому нередко влияние собственно тяжелых металлов неотличимо от влияния физических эффектов.

Уиттон и др. [35] изучали экологию растений в водотоке, загрязненном рудничными водами заброшенных шахт. Содержание растворенного цинка за 24 ч снижалось со среднего (21 мг/л) вблизи выхода вод до 8 мг/л на расстоянии 15 м от

шахт. В верхней части водотока доминировали водоросли *Plectonema gracillimum* и мох *Dicranella* sp., образуя подстилку слоистой структуры толщиной 3 см. Ниже по течению водотока они покрывались белой коркой, содержащей гидроцинкит. Однако растения продолжали развиваться на каменистом субстрате и выживали при очень высоких содержаниях в нем цинка (до 370 000 мг/кг). Предполагается, что рост и метаболическая активность микроорганизмов приводят к осаждению таких больших количеств цинка. Суточные колебания содержаний растворенного цинка, вероятно, связаны с изменением pH вследствие фотосинтезирующей деятельности водорослей и выделения CO_2.

Влияние загрязненных донных отложений на циклы роста и разнообразие бентосных сообществ водорослей изучалось в мелководных озерах Северной Канады [13]. Валовое содержание тяжелых металлов было высоким в районе сброса сточных вод (рудник) и быстро снижалось по мере удаления (табл. 10.12). Хотя плотность популяций водорослей в зоне

Таблица 10.12. Валовое содержание (в мг/кг сухого веса) тяжелых металлов в донных отложениях озера Томпсон (Канада) [13]

Металл	Расстояние от источника загрязнения, км			
	0—1,0		1,1—3,0	
	Среднее содержание	Пределы колебаний	Среднее содержание	Пределы колебаний
Ртуть	0,44	0,05—1,32	0,10	0,04—0,23
Медь	85	25—175	32	30—50
Свинец	30	2—110	<2	—
Цинк	115	65—255	87	40—110
Никель	45	30—85	30	25—50

максимального загрязнения в целом была незначительная, в период максимального роста они распространялись до зоны с фоновым содержанием (рис. 10.7). Доминирующие виды в озере были те же, что и на прилегающей территории (рис. 10.7), однако общее количество видов (63) около рудника было меньше, чем в любом другом участке озера (11—132). На основе полученных данных установлено, что 1) видимое морфологически воздействие металлов на водоросли в разное время года различно; 2) вид-индикатор загрязнения тяжелыми металлами отсутствует; 3) показатель разнообразия видов не является надежным индикатором в условиях слабо загрязненных донных отложений.

Хенкок [8] изучал экологию водорослей в загрязненных рудничными стоками реках Южной Африки. Поступающие сточные воды оказывают заметное влияние на величину pH, мутность воды, содержание цианидов и металлов. Как правило, в сильно загрязненных реках pH изменяется от 2,5 до 3, а электропроводность — от 260 до 3600 См; кроме того, в ре-

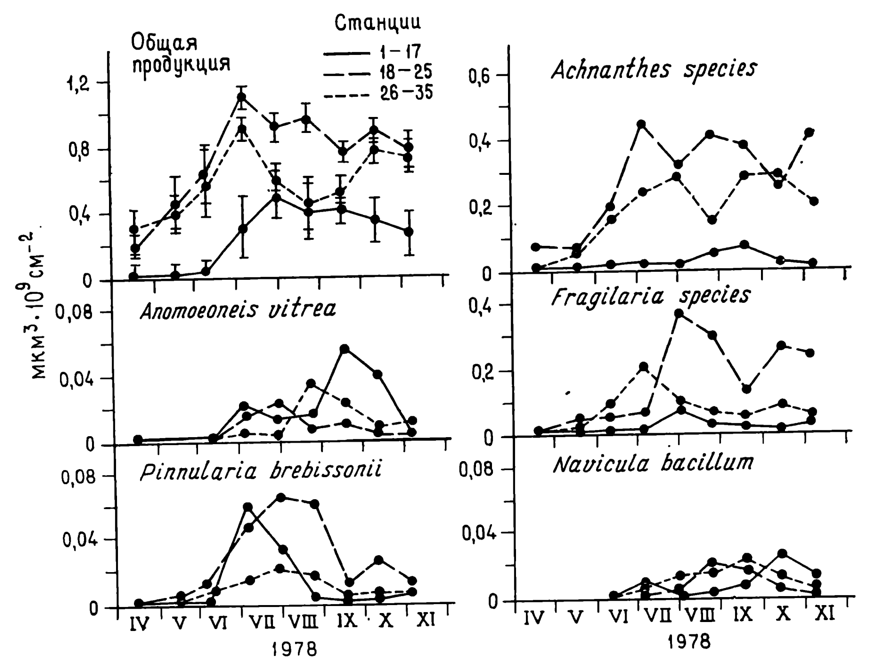


Рис. 10.7. Сезонные изменения плотности водорослей в озере Томпсон [13].

зультате поступления больших количеств песчаных частиц резко возрастала активность верхнего слоя донных отложений, что сопровождалось исчезновением бентосных видов растений. В 16 км ниже этого участка отмечалось естественное восстановление ценозов, однако при паводках зона отрицательного воздействия распространялась ниже по течению реки. Темпы восстановления возрастали на основных изверженных породах, которые способствовали увеличению pH и растворимых веществ. Индикаторами восстановления были макрофиты *Potamogetom pectinatus*, *хлорофиты Stigeoclonium lubricum* и диатомовые водоросли *Pinnularia* sp. Установлено, что во время паводков плотность и разнообразие популяций водорослей продолжали снижаться. Это во многом связано с увеличением мут-

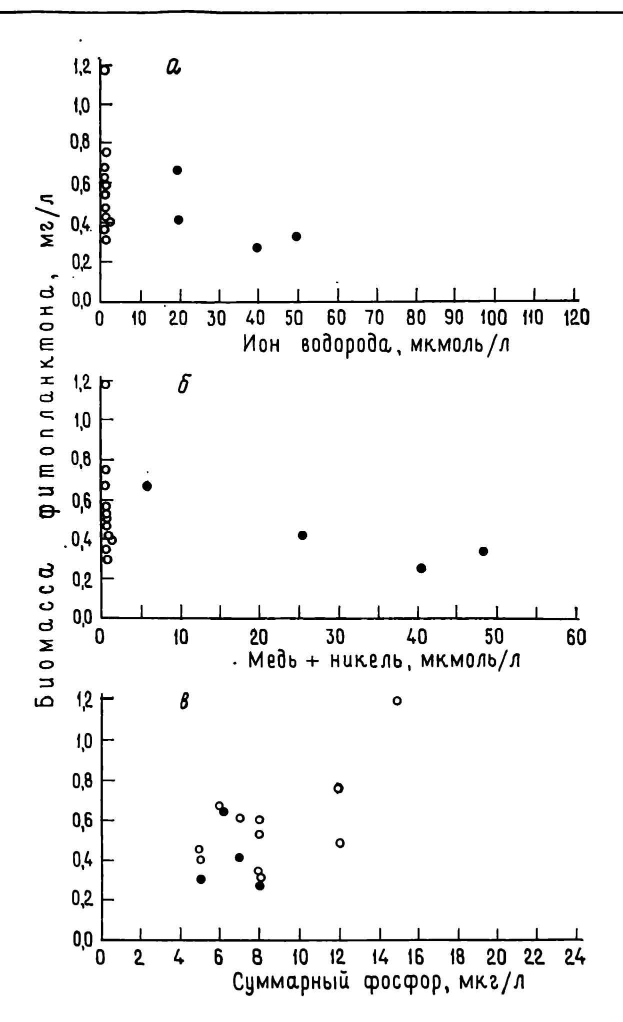


Рис. 10.8. Изменение биомассы фитопланктона в загрязненных металлами озерах в зависимости: а) от активности иона водорода, б) от концентраций меди и никеля, в) от общего содержания фосфора. Черные кружки соответствуют pH менее 5,7, белые — pH более 5,7 [37].

ности воды. Таким образом, при оценке влияния техногенеза на водоросли необходимо учитывать сезонный фактор.

Ян [37] изучал совместное влияние тяжелых металлов и низких pH на плотность и видовой состав фитопланктона ряда озер, загрязненных отходами рудников. Бурые водоросли *Peridinium inconspicuum* доминировали во всех подкисленных озерах (pH$\leqslant$6,5), составляя до 30—55% всей биомассы водо-

рослей. В более щелочных водах преобладали жгутиковые хризофиты. Как правило, биомасса водорослей более четко коррелировала с содержанием фосфора, нежели со значениями рН (рис. 10.8). Несмотря на высокие концентрации меди и никеля, ярко выраженной корреляции между биомассой и содержанием тяжелых металлов не отмечалось (рис. 10.8).

Беспозвоночные. Огромное разнообразие беспозвоночных весьма затрудняет выявление и тем более прогнозирование их ответной реакции на воздействие тяжелых металлов. Основными трудностями при работе с одноклеточными беспозвоночными являются: 1) способность некоторых видов адаптироваться к воздействию тяжелых металлов и формировать устойчивые формы; 2) недостаточная таксономическая изученность, что осложняет идентификацию; 3) недостаточная изученность экологии большинства видов.

Как уже отмечалось, токсичность металлов для многоклеточных беспозвоночных зависит от таких факторов, как возраст, размер, пол, состояние воспроизводства и питательного статуса организмов. Эти факторы, а также недостаточное знание особенностей жизненного цикла беспозвоночных заметно снижают объективность получаемых данных и их использование в целях мониторинга. Особенно это характерно для водных насекомых, имеющих принципиально иной жизненный цикл [30, 5, 4]. В частности, личинки многих их видов способны жить на больших глубинах, тогда как взрослые особи обитают на поверхности водоемов и водотоков. В данном случае личинки могут испытывать воздействие загрязненных донных отложений, которое очень трудно учитывать [14]. Как известно, тяжелые металлы могут мигрировать из донных отложений в поровые воды и оказывать определенное влияние на организмы. Однако существующими методами мониторинга подобное явление не может быть установлено. Кроме того, поскольку тяжелые металлы могут присутствовать в донных отложениях в течение длительного времени, их влияние на биоту может сказываться даже при невысоких уровнях содержания.

Несмотря на трудности, известны многочисленные попытки по контролю и оценке влияния тяжелых металлов на водную среду. Например, Уиннер и др. [36] обнаружили, что структура сообществ макробеспозвоночных в водотоке Эламз-Ран отражает предсказанное влияние тяжелых металлов. Вблизи источника загрязнения (гальваническое производство) уровни содержания меди, хрома и цинка составляли соответственно 2,5, 0,32 и 0,65 мг/л, но быстро снижались на однокилометровом участке (табл. 10.13). Общая плотность насекомых вблизи источника достигала в среднем 1300 особей/м^2 и увеличивалась до >2000 особей/м^2 ниже по течению. Доля личинок

хирономид уменьшалась очень быстро (с 86 до 48%), а доля трихоптер возрастала с 2 до 45%. Таким образом, можно предположить, что относительная доля определенных видов хирономид может служить индексом загрязнения вод тяжелыми металлами.

Влияние загрязненных донных отложений на плотность, разнообразие и видовой состав бентосных беспозвоночных изучалось в озере Большое Невольничье [12]. Содержание

Таблица 10.13. Максимальное содержание тяжелых металлов в водах Эламз-Ран (США), а также плотность и обилие (в %) насекомых [36]

Металл (мг/л)	Станция опробования (Расстояние (в км) ниже или выше источника загрязнения)				
	1	2	3	4	5
	(−0,07)	(+0,2)	(+0,8)	(+1,0)	(+1,2)
Медь	2,53	1,47	1,55	0,83	0,85
Хром	0,32	0,20	0,23	0,05	0,02
Цинк	0,65	0,36	0,20	0,07	0,11
Плотность (число особей на 1 м^2)	1300	1500	1300	2500	2100
Хирономиды (%)	86	77	66	60	48
Трихоптеры (%)	2	2	14	20	45

металлов в донных отложениях близ источника загрязнения было очень высоким и быстро снижалось в пределах однокилометровой зоны (рис. 10.9). Была выявлена обратная зависимость между плотностью бентосных беспозвоночных и уровнем содержания в донных отложениях тяжелых металлов, однако явного воздействия на разнообразие видового состава не отмечалось. Эти данные показывают, что расчеты плотности популяций дают надежную основу при оценке влияния сточных вод на качество водной среды. Однако при оценке происходящих явлений необходимо также учитывать прогрессивное увеличение содержания органического вещества в донном субстрате, приводящее к увеличению пищевых запасов.

Несмотря на то что многие виды и типы водных сообществ организмов не могут использоваться в целях мониторинга, рядом авторов для выявления зон воздействия источников загрязнения используются морские и пресноводные двустворчатые моллюски. Эти виды — *Mytilus edulis* и *Anodonta* sp. — потребляют пищу из воды и, следовательно, не подвержены прямому влиянию загрязненных донных отложений. Большинство названных моллюсков хорошо изучены таксономически и четко

идентифицируются на уровне вида. Хотя эти качества позволяют использовать моллюски как прекрасные индикаторы загрязнения, существуют определенные трудности при внедрении в практику мониторинга. В частности, у многих практических работников возникает вопрос: почему выбор основных систем очистки вод должен базироваться на данных о моллюсках и

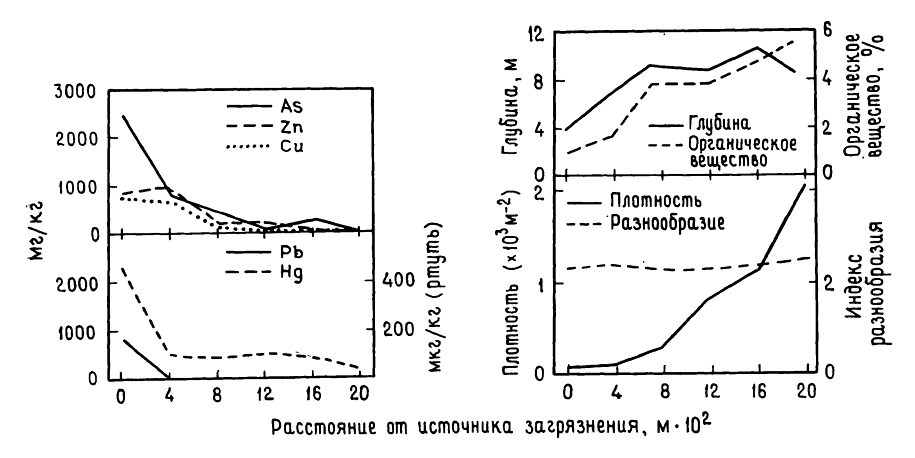


Рис. 10.9. Влияние содержаний металлов и органического вещества в донных отложениях, а также глубины Большого Невольничьего озера на плотность и разнообразие бентосных беспозвоночных в районе поступления сточных рудничных вод [12].

других беспозвоночных? Более подробно данная точка зрения рассматривается в следующей главе.

Рыбы. Длительные и детальные исследования необходимы в основном для получения надежной информации о плотности, продуктивности и разнообразии популяций рыб. Однако эти критерии не являются основой оценки антропогенного влияния на водные системы. В то же время, как указывалось выше, снижение темпов роста и плодовитости часто используется для оценки реакции рыб на металлы. Получить эти данные сравнительно легко, однако отличить влияние уменьшения пищи в результате токсического воздействия металлов от их прямого воздействия на рыб значительно труднее. Следует иметь в виду, что рыбы используют в пищу беспозвоночных, обитающих в сильно загрязненных донных отложениях, в то время как концентрации металлов в воде невелики. Кроме того, сброс сточных вод в водные системы часто сопровождается подкислением последних, что также отражается на рыбах. Таким образом, плодовитость и темпы роста рыб прямо зависят от значений pH воды и косвенно — от уменьшения пи-

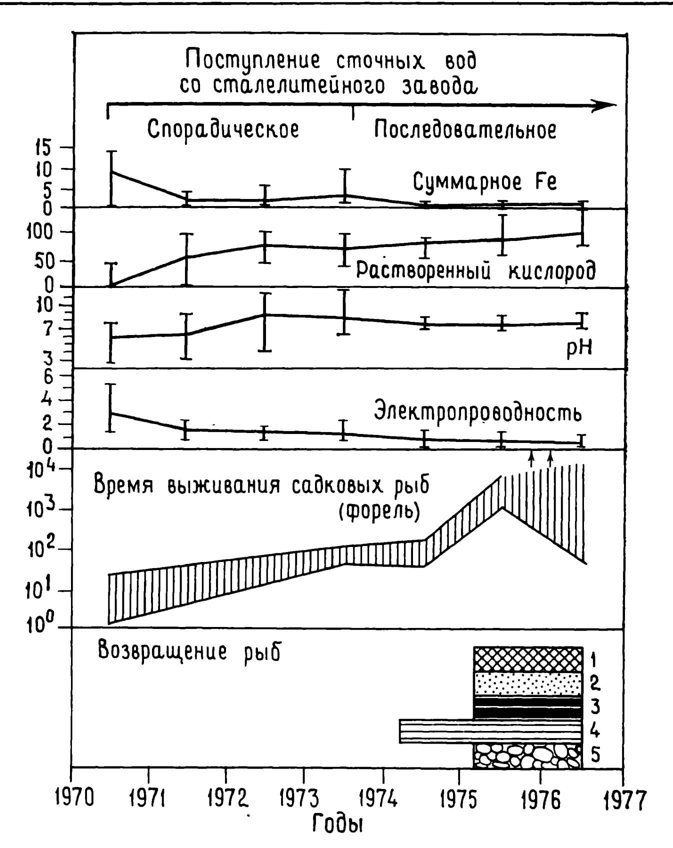


Рис. 10.10. Изменение качества воды, время выживания (в часах) садковых рыб и возвращение рыб в Эббу-Фор. Общее железо — 10^3 мг/л, растворенный кислород — процент насыщения, электропроводность — 10^3 мкСм/см [32]. *1* — трехиглая колюшка; *2* — голец; *3* — камбала; *4* — угорь; *5* — кумжа.

щи. То же самое можно сказать о влиянии заиливания водоемов и деструкции других компонентов среды обитания рыб.

Взаимодействие различных факторов загрязнения и влияние последних на популяции рыб исследовались на примере реки Эббу-Фор, Уэльс [32]. В этой реке в результате промышленного загрязнения вся рыба исчезла более 100 лет назад. Содержание цинка, свинца, меди и взвешенных веществ в воде достигает соответственно 6,0; 4,6; 0,5 и 2500 мг/л. Изменение содержания растворенного кислорода, pH и электропроводности также оказывает влияние на выживаемость рыб (рис. 10.10). В 1971 г. была введена в действие совершенная систе-

ма очистки сточных вод главного источника загрязнения (завод по выплавке стали), и в реке появилась рыба. Первой была кумжа, затем — речной угорь, европейский голец и трехиглая колюшка. Максимальная плотность популяций этих видов (0,13; $\leqslant$0,01; 0,08 и $\leqslant$0,01 рыбы/м^2 соответственно) составляла примерно $^1/_{10}$ плотности в контрольных реках. Однако коэффициенты упитанности для кумжи были сравнимы и даже выше известных для незагрязненных рек Англии. Анализ данных позволяет сделать следующие выводы: 1) появление рыбы в реке произошло в результате ее миграции из притоков; 2) отсутствие особей небольших размеров объясняется ограниченностью их миграции; 3) сублетальные уровни содержания токсичных веществ, возможно, препятствовали проникновению некоторых видов в данную реку. Поскольку в изученной реке различные природные вещества интенсивно разрушаются в результате осаждения ила, условия питания и воспроизводства заметно ограниченны, в связи с чем популяции рыб не могут достигнуть былых уровней.

В последнее время большое число работ было посвящено изучению влияния на водотоки и водоемы кислотных дождей. В то же время с атмосферными осадками могут переноситься большие количества тяжелых металлов. Например, содержание цинка и свинца в снеге на поверхности норвежских озер достигает 0,08 и 0,05 мг/л соответственно [7], что приводит к увеличению их содержания в воде озер до 0,04 и 0,02 мг/л. Возможно, металлы оказывали определенное хроническое воздействие на рыб, однако отличить токсический эффект низких значений pH и растворенного кислорода от эффекта прямого влияния тяжелых металлов пока не удается.

Комплексное воздействие. Известен ряд исследований по оценке совместного влияния тяжелых металлов на растения и животных как в морских, так и в пресноводных системах. Несмотря на разнохарактерность полученных данных, некоторые трудности, о которых говорилось выше, были преодолены. Эти исследования содержат в основном описание уровней концентраций металлов в воде, донных отложениях и биоте, а также характеристику популяций одного или более видов организмов. Ниже приводятся некоторые примеры.

Озеро Пяйянне, Финляндия. Это озеро расположено в промышленном районе на юге центральной части Финляндии и является в стране вторым по величине; его длина, ширина и максимальная глубина составляют соответственно 135 км, 20 км и 56 м (рис. 10.11). Сточные воды целлюлозно-бумажных предприятий и городов поступают в северную и центральную части озера. Содержание ртути в донных отложениях на станциях опробования 1—3 (рис. 10.11) изменяется от 0,20 до

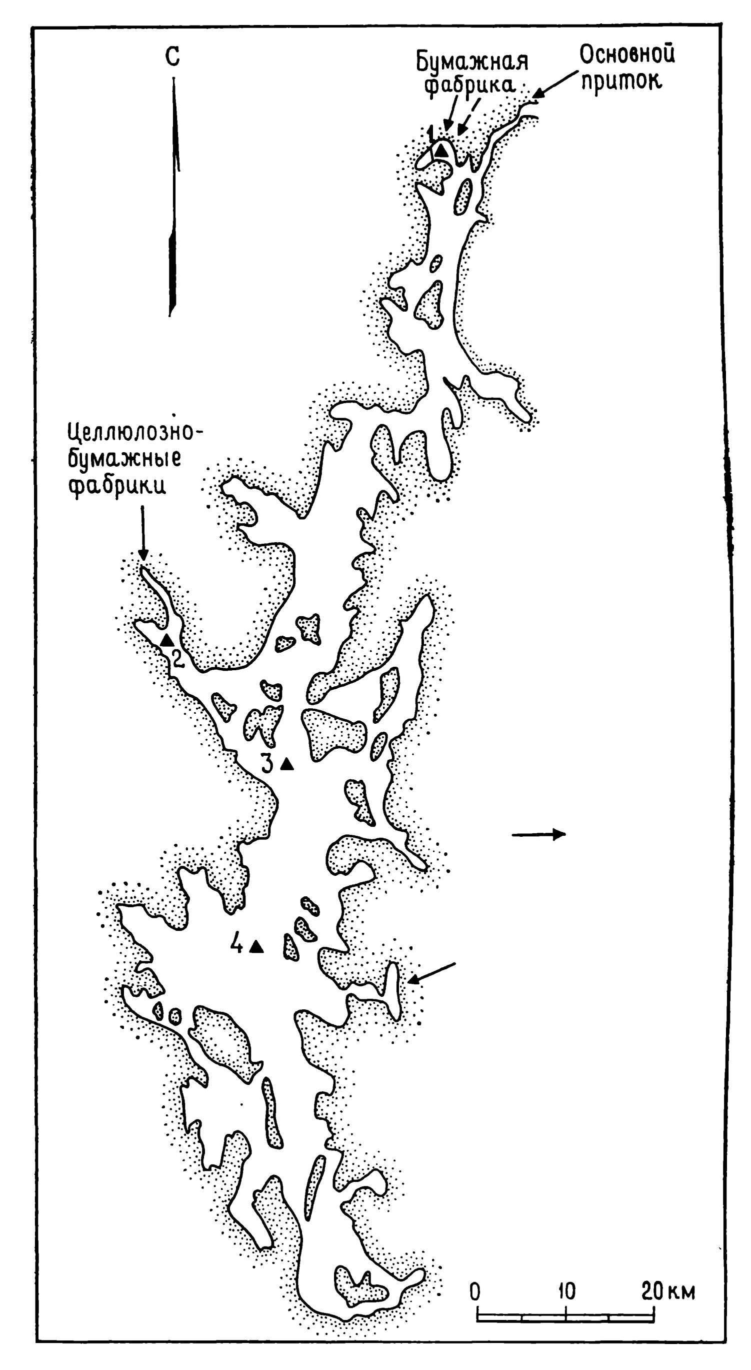


Рис. 10.11. Озеро Пяйянне. Треугольниками показаны станции опробования, стрелками — места поступления сточных вод [24].

0,62 мг/кг, уменьшаясь в 2—4 раза в южной части озера [23]. Самые высокие содержания ртути были обнаружены в наиболее глубоководных частях бассейна независимо от станции опробования. Озерный планктон, представленный в основном ракообразными, коловратками и диатомовыми водорослями, характеризуется относительно низким содержанием ртути (0,02—0,72 мг/кг сухого веса) [24]. Веслоногие ракообразные доминировали в загрязненной северной части озера, в то время как харпактикоиды предпочитали более чистые воды [22].

Низкое содержание ртути (0,01—0,14 мг/кг сухого веса) было обнаружено в водных растениях [25]. Как травоядные, так и планктоноядные рыбы также имели незначительное содержание ртути (табл. 10.14). Высокая концентрация отмечалась для всех видов птиц, питающихся рыбой, и составляла 14,6 мг/кг сырого веса в мышцах и 82,3 мг/кг в печени [26]. Только 25% всей поступившей в водоем ртути связано с донными отложениями, остальная, большая часть связана с биотой [23]. Высокое содержание ртути обнаружено на различных трофических уровнях, однако авторы не изучали баланс ртути для данной водной системы, что подтвердило бы сказанное.

Таблица 10.14. Общее содержание (в мг/кг сырого веса) ртути и метилртути в рыбах из озера Пяйянне [9]

Вид	Ртуть			Метилртуть		
	Среднее	Пределы колебаний	Количество образцов	Среднее	Пределы колебаний	Количество образцов
Сиг проходной	0,42	0,20—0,78	21			
Ряпушка европейская	0,42	0,18—0,98	100			
Корюшка обыкновенная	0,63	0,15—2,94	76			
Щука обыкновенная	1,07	0,23—3,96	315	1,07	0,32—2,45	64
Карась обыкновенный	0,27	0,06—0,64	6			
Лещ обыкновенный	0,34	0,05—0,81	261	0,22	0,06—0,44	19
Язь обыкновенный	0,35	0,16—0,59	8			
Плотва	0,50	0,11—1,13	297	0,51	0,30—1,18	27
Налим обыкновенный	1,51	0,14—4,34	121			
Ерш обыкновенный	0,59	0,18—1,57	36			
Судак	1,09	0,10—2,98	27			
Окунь обыкновенный	0,63	0,10—4,68	506	0,75	0,17—3,62	47

Фьорды Норвегии. Некоторые из фьордов западного побережья Норвегии принимают сточные воды плавильных, целлюлозно-бумажных и химических предприятий, а также городов. Поскольку в фьордах заключены значительные массы морских вод с затрудненным обменом, металлы накапливаются в дон-

ных отложениях и биоте. Концентрации ртути в донных отложениях Гуннеклейв-фьорда достигают 350 мг/кг сухого веса [27]. Максимальные концентрации отмечены вблизи хлорно-щелочных предприятий, а в 2 км ниже они составляют 90—110 мг/кг. В Сёрфьорде максимальные концентрации свинца, цинка, меди, и кадмия достигали в донных отложениях соответственно 30 500, 118 000, 12 000 и 850 мг/кг.

Содержание металлов в бурых водорослях *Ascophyllum nodosum* из Хардангер-фьорда было максимальным в верховьях (вблизи рудника), тогда как в устье оно оставалось на уровне фонового. Минимальные и максимальные содержания свинца, цинка, меди, кадмия и ртути составляли соответственно <3—95, 240—3700, 3—160, 0,7—16 и 0,05—10 мг/кг. Аналогичным образом от верховьев к устью снижались содержания металлов в зоопланктоне, моллюсках *Mytilus edulis* и треске [31, 22]. На основании этих исследований можно предположить, что перенос ртути взвешенными частицами был, возможно, несуществен, что обусловлено невысокой мутностью воды. Загрязняющие вещества рассеивались в результате турбулентной диффузии и сорбции планктоном, который впоследствии рассеивался поверхностными течениями. Потребление в пищу сильно загрязненных водорослей и автохтонного детрита является важным звеном в поступлении ртути в организмы животных.

Литература

1. *Benedek, P. and F. László.* 1980. A large international river: the Danube. Progress in Water Technology 13: 61—76.
2. *Cairns, J., Jr., G. R. Lanza, and B. C. Parker.* 1972. Pollution related structural and functional changes in aquatic communities with emphasis on freshwater algae and protozoa. Proceedings of the Academy of Natural Sciences of Philadelphia 124: 79—127.
3. *De Groot, A. J., and E. Allersma.* 1975. Field observations on the transport of heavy metals in sediments. In: *P. A. Krenkel* (Ed.), Heavy metals in the aquatic environment. Pergamon Press, Oxford, England, pp. 85—95.
4. *De March, B. G. E.* 1976. Spatial and temporal patterns in macrobenthic stream diversity. Journal of the Fisheries Research Board of Canada 33: 1261—1270.
5. *Friberg, F., L. M. Nilsson, C. Otto, P. Sjöström, B. W. Spensson, B. J. Svensson, and S. Ulfstrand.* 1977. Diversity and environments of benthic invertebrate communities in south Swedish streams. Archiv fuer Hydrobiologic 81: 129—154.
6. *Gibbs, R. J.* 1977. Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon rivers. Geological Society of America Bulletin 88: 829—843.
7. *Hagen, A., and A. Langeland.* 1973. Polluted snow in southern Norway and the effect of the meltwater on freshwater and aquatic organisms. Environmental Pollution 5: 45—57.
8. *Hancock, F. D.* 1973. Algal ecology of a stream polluted through gold mining on the Witwatersrand. Hydrobiologia 43: 189—229.

9. *Hattula, M. L., J. Särkkä, J. Janatuinen, J. Paasivirta, and A. Roos.* 1978. Total mercury and methyl mercury contents in fish from Lake Päijänne. Environmental Pollution 17: 19—29.
10. *Imhoff, K. R., P. Koppe, and F. Dietz.* 1980. Heavy metals in the Ruhr River and their budget in the catchment area. Progress in Water Technology 12: 735—749.
11. *Kudo, A., S. Miyahara, and D. R. Miller.* 1980. Movement of mercury from Minamata Bay into Yatsushiro Sea. Progress in Water Technology 12: 509—524.
12. *Moore, J. W.* 1979. Diversity and indicator species as measures of water pollution in a subarctic lake. Hydrobiologia 66: 73—80.
13. *Moore, J. W.* 1981. Epipelic algal communities in a eutrophic northern lake contaminated with mine wastes. Water Research 15: 97—105.
14. *Moore, J. W., V. A. Beaubien, and D. J. Sutherland.* 1979. Comparative effects of sediment and water contamination on benthic invertebrates in four lakes. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 23: 840—847.
15. Ottawa River Project Group. 1977. Distribution and transport of pollutants in flowing water ecosystems. Final Report. University of Ottawa — National Research Council of Canada, Ottawa.
16. Ottawa River Project Group. 1979. Mercury in the Ottawa River. Environmental Research 19: 231—243.
17. *Presley, B. J., J. H. Trefry, and R. F. Shokes.* 1980. Heavy metal inputs to Mississippi delta sediments. Water, Air, and Soil Pollution 13: 481—494.
18. *Ramamoorthy, S., and D. J. Kushner.* 1975a. Heavy metal binding sites in river water. Nature 256: 399—401.
19. *Ramamoorthy, S., and D. J. Kushner.* 1975b. Heavy metal binding components of river water. Journal of the Fisheries Research Boards of Canada 32: 1755—1766.
20. *Ramamoorthy, S., and A. Massalski.* 1979. Analysis of structure localized mercury in Ottawa river sediments by scanning electron microscopy/energy dispersive x-ray microanalysis technique. Environmental Geology 2: 351—357.
21. *Rushforth, S. R., J. D. Brotherson, N. Fungladda, and W. E. Evenson.* 1981. The effects of dissolved heavy metals on attached diatoms in the Uintah Basin of Utah, USA. Hydrobiologia 83: 313—323.
22. *Särkkä, J.* 1975. Effect of the pollution on the profundal meiofauna of Lake Päijänne, Finland Aqua Fennica 1975: 3—11.
23. *Särkkä, J., M. L. Hattula, J. Janatuinen, and J. Paasivirta.* 1978a. Mercury in sediments of Lake Päijänne, Finland. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 20: 332—339.
24. *Särkkä, J., M. L. Hattula, J. Janatuinen, and J. Paasivirta.* 1978b. Mercury and chlorinated hydrocarbons in plankton of Lake Päijänne, Finland. Environmental Pollution 16: 41—49.
25. *Särkkä, J., M. L. Hattula, J. Janatuinen, and J. Paasivirta.* 1978c. Chlorinated hydrocarbons and mercury in aquatic vascular plants of Lake Päijänne, Finland. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 23: 361—368.
26. *Särkkä, J., M. L. Hattila, J. Janatuinen, J. Paasivirta, and R. Palokangas.* 1978d. Chlorinated hydrocarbons and mercury in birds of Lake Päijänne, Finland, 1972—1974. Pesticides Monitoring Journal 12: 26—35.
27. *Skei, J. M.* 1978. Serious mercury contamination of sediments in a Norwegian semienclosed bay. Marine Pollution Bulletin 9: 191—193.
28. *Skei, J. M., N. B. Price, S. E. Calvert, and H. Holtendahl.* 1972. The distribution of heavy metals in sediments of Sörfjord, West Norway. Water, Air, and Soil Pollution 1: 452—461.
29. *Skei, J. M., M. Saunders, and N. B. Price,* 1976. Mercury in plankton from a polluted Norwegian fjord. Marine Pollution Bulletin 7: 34—36.

30. *Slobodchikoff, C. N., and J. E. Parrott.* 1977. Seasonal diversity in aquatic insect communities in an all-year stream system. Hydrobiologia 52: 143—151.
31. *Stenner, R. D., and G. Nickless.* 1974. Distribution of some heavy metals in organisms in Hardangerfjord and Skjerstadfjord, Norway. Water, Air, and Soil Pollution 3: 279—291.
32. *Turnpenny, A. W. H., and R. Williams.* 1981. Factors affecting the recovery of fish populations in an industrial river. Environmental Pollution (Series A) 26: 39—58.
33. *Van der Veen, C., and J. Huizenga.* 1980. Combating river pollution taking the Rhine as an example. Progress in Water Technology 12: 1035—1059.
34. *Van Driel, W.* 1979. Zware metalen in zuiveringsslib en in rivierslib. Landbouwkundig tiidschrift 91: 177—182.
35. *Whitton, B. A., N. L. Gale, and B. G. Wixson.* 1981. Chemistry and plant ecology of zinc-rich wastes dominated by blue-green algae. Hydrobiologia 83: 331—341.
36. *Winner, R. W., M. W. Boesel, and M. P. Farrell.* 1980. Insect community structure as an index of heavy-metal pollution in lotic ecosystems. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 37: 647—655.
37. *Yan, N. D.* 1979. Phytoplankton community of an acidified, heavy metal-contaminated lake near Sudbury, Ontario: 1973—1977. Water, Air, and Soil Pollution 11: 43—55.

11. Мониторинг и критерии оценки воздействия металлов

Тяжелые металлы, поступающие из антропогенных источников загрязнения, оказывают большое влияние на водные системы. Это находит отражение в увеличении их содержания в воде, донных отложениях и биоте, что приводит к снижению продуктивности водных экосистем и к потенциальной опасности для человека. Как указывалось выше, изменение параметров окружающей среды может приводить к снижению токсичности химических элементов или по меньшей мере к исключению их прямого воздействия на человека. Естественно поэтому предположить, что проблемы окружающей среды должны рассматриваться и решаться комплексно. Ученые нередко игнорируют социальные, политические, экономические, правовые и административные факторы, однако успех природоохранной деятельности во многом зависит именно от них [20]. Например, в США в период с 1971 по 1975 г. в результате своевременного решения, основанного на контроле над загрязнением, было закрыто 75 заводов с вредными условиями производства, где работало 13 600 человек [9]. Следовательно, практические рекомендации должны быть своевременными, оправданными и эффективными.

Нередко те или иные проблемы, связанные с воздействием человека на природу, свидетельствуют о неправильном применении или непонимании существующих технологий [17]. Улучшение состояния окружающей среды во многом зависит от правильности разрабатываемых комплексных программ, учитывающих ее современное состояние и дающих прогноз развития в будущем. Достоверная научно обоснованная информация поможет соответствующим органам более эффективно использовать технологию. Политические, экономические и социальные факторы находятся, как правило, вне компетенции руководящих органов, осуществляющих контроль над состоянием окружающей среды. Поэтому возможна ситуация, когда решения, принимаемые на основе неполной информации, мо-

гут быть научно не обоснованными. Таким образом, существует определенная степень риска при реализации планируемых мероприятий из-за политических и научных факторов. Как отмечают Хакансон [12] и другие авторы, оценка риска и пользы от вложения средств в природоохранные мероприятия обязательно должна учитываться при разработке соответствующих рекомендаций.

За последние 10 лет предпринимались многочисленные попытки ознакомить специалистов по организации охраны окружающей среды с ее реакцией на воздействие тяжелых металлов. По нашему мнению, для повышения эффективности программ по мониторингу и оценке влияния тяжелых металлов необходимы следующие мероприятия:

1. Микро- и мезомоделирование природных условий [6, 7].
2. Изучение цикла углерода в водорослях, детрите, беспозвоночных, рыбах, воде и донных отложениях [8].
3. Прогнозирование последствий антропогенных влияний на окружающую среду с учетом индексов среды и с оценкой поступления загрязняющих веществ [10].
4. Разработка индексов качества вод, учитывающих их химические свойства и характер водопотребления [2].
5. Выявление экранирующих механизмов, влияющих на способность видов взаимодействовать с окружающей средой [13].

Таким образом, проблема охраны окружающей среды является комплексной, и для ее решения необходимо привлекать специалистов различного профиля — химиков, технологов, экологов, токсикологов.

В этой главе мы рассмотрим некоторые критерии качества водной среды, которые могут быть использованы при разработке программ научных исследований и проведении мониторинга[1]. Наибольшее внимание при этом уделяется геохимическому и биологическому мониторингу.

Геохимический мониторинг

При проведении работ по оценке качества природных вод огромное значение имеет надежность аналитических данных. В большинстве случаев эти данные настолько различны, что

---

[1] В СССР контроль качества поверхностных вод осуществляется в соответствии с ГОСТ 17.1.3.07—82, которым для всех организаций и ведомств устанавливаются единые требования к построению сети контроля, проведению наблюдений и обработке получаемых данных. В настоящее время у нас в стране создается Общегосударственная служба наблюдения и контроля за загрязнением объектов окружающей среды (ОГСНК). Организация и обеспечение ее функционирования возложены на Государственный комитет СССР по гидрометеорологии и контролю природной среды. — *Прим. ред.*

их нельзя сравнивать. Это обусловлено различием применяемых методик отбора, хранения и предварительной обработки проб. Поэтому для получения надежных и сравнимых данных необходимо стандартизировать методику предварительной обработки и анализа геохимических проб. В сентябре 1978 г. комиссия Американского химического общества по улучшению состояния окружающей среды предложила подкомиссии по аналитической химии разработать руководство по методам химических анализов, применяемых при исследовании окружающей среды [1]. Это руководство содержит следующие разделы: 1) планирование аналитических работ; 2) контроль над качеством получаемых данных; 3) отбор проб; 4) методика аналитических измерений; 5) обработка данных; 6) лабораторное свидетельство.

Планирование аналитических работ. В любой программе по мониторингу получение фактических данных должно основываться на тщательно разработанном плане аналитических работ, в котором учитываются: 1) связь между требуемой информацией и полученными выводами; 2) требуемая точность данных; 3) уровень необходимой детальности аналитических работ. В группе планирования должны быть специалисты по отбору проб в поле, химики-аналитики, статистики по обработке данных, интерпретаторы данных, работники, использующие эту информацию при разработке практических мероприятий. Цель и общее направление программы по мониторингу, а также последовательность ее выполнения должны быть четко определены в плане аналитических работ.

Контроль над качеством получаемых данных. Такой контроль достигается: 1) высоким профессиональным уровнем персонала аналитических лабораторий, а также использованием унифицированных методов и лабораторного оборудования; 2) представительностью анализируемых проб и соответствующим их контролем; 3) периодической калибровкой приборов; 4) использованием для контроля стандартных образцов; 5) повторным анализом образцов; 6) внесением радиоактивных добавок в пробы фильтрованной и нефильтрованной воды.

Гарантия качества аналитических данных. Гарантия качества получаемых данных основывается на периодической проверке работы химиков-аналитиков лицами, не причастными к данной лаборатории. Однако подобную проверку не следует воспринимать как некую акцию в отношении аналитиков. Эффективность работы лаборатории можно оценить только в том случае, если контроль качества проводится постоянно и длительное время. Данные без гарантии качества нельзя использовать в окончательных решениях. Особенно высокая надежность данных необходима в тех случаях, когда речь идет о

влиянии загрязнения на здоровье людей. В то же время при проведении мониторинга загрязнения окружающей среды можно использовать и менее точные данные. Ответственность за постановку задач и использование получаемых данных ложится на руководителей программ. Несомненно, что меньший объем данных высокого качества нередко представляет больший интерес, нежели больший объем данных сомнительного качества [74]. Лица, осуществляющие руководство научными программами, должны учитывать этот факт и требовать от сотрудников данных заведомо высокого качества. В противном случае возникает опасность утверждения неоправданных и дорогостоящих проектов.

Сопоставимость лабораторных данных. Сопоставление данных различных лабораторий является важной частью аналитических исследований. Оно должно проводиться для всех аналитических методов, используемых в программах по мониторингу. При оценке сопоставимости данных различных лабораторий по анализу приоритетных тяжелых металлов необходимо иметь: 1) холостые пробы; 2) синтетический стандартный образец с низким содержанием ионов металла в деионизированной дистиллированной воде; 3) пару идентичных дубликатов синтетических стандартных образцов с высоким содержанием ионов металлов в деионизированной дистиллированной воде; 4) пробы нефильтрованной воды с радиоактивной добавкой и без нее; 5) пробы фильтрованной воды с радиоактивной добавкой и без нее. Пробы воды могут быть законсервированы путем добавления в них специальных химических веществ. Возникающие при этом аналитические проблемы оцениваются на основе статистического анализа данных. Парный анализ Юдена [26], при котором используются идентичные дубликаты проб, применяется для выявления систематических и случайных ошибок. Данный анализ может быть полезен при индивидуальном методе оценки ошибок и позволяет повысить технический уровень аналитических методов. Таким образом, участие аналитических лабораторий различного подчинения в проведении регулярных сопоставлений получаемых данных необходимо для повышения качества конечной информации. При сравнении образцов лаборатории должны использовать идентичные методы их анализа и предварительной обработки. Это позволит химикам-аналитикам оценить качество получаемой информации и сравнить ее с данными других лабораторий.

Аналогичные работы можно проводить для сравнения методов дигерирования, экстракции и анализов, применяемых для других материалов, а также для проверки точности и четкости других используемых методик.

Отбор проб. Качество аналитической информации в значительной степени зависит от методики отбора проб. Важное значение при этом имеют следующие моменты: 1) выбор места отбора проб; 2) частота отбора; 3) гетерогенность образцов; 4) предварительная обработка, подготовка и условия хранения проб; 5) продолжительность хранения до анализа.

Анализы различных проб на многие микроэлементы, особенно в океанологии и морской биологии, не всегда точны из-за сильного вторичного загрязнения, которое может иметь место при отборе проб или последующей их обработке [15]. При совершенствовании техники опробования вероятность вторичного загрязнения заметно снижается. Определенные погрешности в результатах анализов могут возникать из-за невозможности сплошного корректирования данных по холостым пробам. Для длительного хранения проб, анализируемых на микроэлементы, могут применяться различные вещества и технические приемы. Важно все эти процедуры выполнять непосредственно в поле.

Правильный выбор контейнеров и емкостей, методика их подготовки и последующего хранения, обработка проб и хранение их при контроле pH, консервация путем добавления химических веществ, а также охлаждение и замораживание обеспечивают надежную сохранность проб до анализа. Однако предварительное хранение проб следует сократить, что позволит повысить надежность получаемой информации.

Отбор проб жидкостей и биологических тканей связан с большими трудностями. Если предполагается анализ тканей на микроэлементы, то использование инструментов из нержавеющей стали нежелательно [15]. Например, применение шприцев для биопсии обусловило загрязнение проб медью, марганцем, хромом, никелем, железом, кобальтом, серебром, оловом, сурьмой и танталом до содержаний соответственно 1,7; 0,64; 11; 12; 20; 0,24; 0,012; 0,46; 0,069 и 1,2 мг/кг [23]. Меньший уровень загрязнения отмечается при использовании хирургических скальпелей [18]. В настоящее время рассматривается возможность использования лазерных лучей и платинородиевых сплавов для изготовления инструментов, применяемых при исследовании мягких и твердых тканей. Для разрезания мышечной ткани рыб лучше пользоваться кварцевыми и стеклянными ножами.

Методика аналитических измерений. В последние годы все большее внимание уделяется измерению чрезвычайно низких концентраций определяемого химического элемента и в меньшей степени — изучению его свойств. Переход от определения миллиграммовых уровней к пикограммовым поставил перед аналитиками новые проблемы, что способствовало развитию

более совершенных методов анализа. Следует еще раз отметить необходимость использования различными лабораториями унифицированных методов анализа. В то же время многие аналитики по экономическим и организационным причинам неохотно осваивают новые инструменты и методики. Агентства по охране окружающей среды США и Канады неоднократно указывали на необходимость стандартизации аналитических методов. При выборе методов анализа необходимо руководствоваться следующими критериями [2]: 1) методы должны отвечать требованиям служб мониторинга по специфичности, прецизионности, точности и присутствию в образцах мешающих материалов; 2) в методике должны использоваться оборудование и приемы, доступные для современных лабораторий; 3) использование специальных приборов и технических приемов должно быть оправдано необходимостью точной идентификации и количественного определения загрязняющих веществ; 4) выбранный метод должен быть достаточно быстрым и приемлемым для большинства лабораторий. Естественно, что ответственность за качество аналитических работ и правильное расходование средств, выделенных лабораториям, несет Агентство по охране окружающей среды. В указанное выше «Руководство по стандартизации методов анализа» включены материалы других изданий, например «Стандартные методы изучения природных и сточных вод», «Ежегодник стандартов США» и др. Описание выбранных методик приводится в руководствах, подготовленных Лабораторией системного мониторинга окружающей среды города Цинциннати, и в «Методических рекомендациях по проведению химического анализа природных и сточных вод», изданных в Канаде. При внедрении новых методов анализа необходимо иметь статистические данные, показывающие их сопоставимость с уже используемыми [2].

Обработка данных. Использование электронно-вычислительной техники исключает возможность ошибок при расчетах и записи. Однако выбранные системы обработки материалов необходимо периодически проверять, используя известные точные данные, например:

1) оценку вариабельности аналитических измерений;
2) оценку вариабельности концентраций измеряемого элемента, учитывающую среднее содержание, количество измерений и стандартное отклонение;
3) предел обнаружения (обычно на 10% выше холостой пробы);
4) предел измерения (обычно на 10% выше холостой пробы);

5) повторный анализ вызывающих сомнение заниженных или завышенных измерений;
6) эффективность улавливания радиоактивных добавок в пробах;
7) проверку с применением стандартных методик и модификаций, если это необходимо;
8) полное описание используемой новой методологии и результаты, показывающие обоснованность метода;
9) метод расчета;
10) сведение в таблицы возможных положительных и отрицательных взаимодействий.

Кроме того, для каждого образца необходима следующая информация: время отбора, особенности консервации, предварительной обработки, транспортировки, хранения и порядковый номер.

В заключение необходимо отметить, что надежные аналитические данные можно получить в том случае, если выполняются следующие требования: 1) используются чувствительные, детально разработанные и обоснованные аналитические методы; 2) используются стандартные технические приемы отбора проб и измерения; 3) используются программы, гарантирующие качество получаемых данных. Сотрудники аналитических лабораторий должны критически подходить к возможным неудачам при проведении работ. Более того, ни сотрудники лабораторий, ни отдельные специалисты не должны пытаться получить аналитические данные до тех пор, пока не осознают всю опасность и суть антропогенного воздействия на окружающую среду и не подготовят себя к получению надежных результатов.

Лабораторное свидетельство. Закон США о качестве питьевой воды (PL 93-523), принятый в декабре 1974 г., свидетельствует, что «результаты анализов водных образцов могут рассматриваться только тогда, когда они выполнены в государственных лабораториях». В тех штатах, на которые не распространяется действие закона, местные органы управления Агентства по охране окружающей среды должны создавать лаборатории, отвечающие его требованиям [2]. Напротив, Закон о чистой воде от 1972 г. не требует лабораторного свидетельства (сертификата), что и привело к отсутствию программ лабораторных освидетельствований. В то же время были разработаны критерии временных лабораторных свидетельств. Они учитывают используемые аппаратуру и приборы, применяемые аналитические методики и предполагают осуществление программ контроля над качеством информации, обработку данных в принятой форме, составление ежегодников.

Необходимо, чтобы аналитические лаборатории ежегодно проходили соответствующее освидетельствование на основе упомянутых выше критериев. Лабораториям рекомендуется также периодически обмениваться стандартными образцами для установления сопоставимости получаемых данных.

Формы нахождения металлов. В последние годы было признано значение изучения форм нахождения химических элементов для понимания их миграции и оценки биологической доступности. Для реальной оценки поведения тяжелых металлов и их токсичности необходимо учитывать следующие рекомендации.

1. Совершенствование аналитических методов для определения низких концентраций металлов в биологических тканях, донных отложениях и жидкостях.

2. Кроме определения валового содержания металлов необходимо изучение форм их нахождения — окисленных или восстановленных, хелатированных, метилированных и взвешенных. Только знание форм нахождения позволит оценить токсичность того или иного металла.

Например, токсичность мышьяка и хрома в значительной степени зависит от химической формы: наиболее токсичными являются арсин, трехвалентный неорганический мышьяк и шестивалентный хром. Хелатированные формы тяжелых металлов — меди, кадмия, ртути — менее токсичны, нежели свободные ионы. Токсичность взвешенных форм свинца, меди и никеля во многом определяется особенностями их поглощения биотой. Выражение результатов анализа как отношение растворенной фракции к валовому содержанию является более правильным. Например, в природных водах экологически опасные соединения свинца могут быть растворимыми или нерастворимыми. Поэтому данные о валовом содержании металла в пробах, сильно разбавленных кислотой, не являются объективными. Такие металлы, как ртуть, мышьяк и в некоторой степени свинец, подвергаются метилированию с образованием высокотоксичных метилпроизводных. И хотя содержание этих металлов по отношению к валовому может составлять менее 0,1%, их изучение является чрезвычайно важным при оценках токсичности.

3. При изучении токсичности металлов в лабораторных условиях необходим выбор их реально существующих соединений. Во многих экспериментах используются такие соединения металлов, которые не встречаются в природных условиях. Это широко используемые в опытах нитраты и ацетаты ртути, меди и свинца. В частности, ацетат ртути фотохимически производит больше метилртути, чем ее имеется в природных усло-

виях. Неучет этого приводит к заведомо необъективным результатам по оценке токсичности в лабораторных условиях.

4. Условия опыта необходимо максимально приближать к природным, учитывая влияние на поведение металлов взвешенных частиц, органических веществ и т. п., определяющих формы нахождения металлов и их биологическую доступность.

5. В лабораторных опытах по оценке токсичности тяжелых металлов необходимо определять соотношение свободных ионов металлов и их валового содержания. Это позволяет оценить различие в токсичности свободных ионов и связанных форм металла.

6. При полевых и лабораторных исследованиях необходимы идентификация и количественная оценка органических хелатов, а также выявление их прямого и косвенного воздействия на увеличение токсичности.

7. В условиях продолжительного и интенсивного загрязнения необходимо учитывать физико-химические особенности донных отложений, в частности размер частиц, площадь их поверхности, содержание органического вещества, способность к катионному обмену и их последующее влияние на сорбционно-десорбционные процессы.

8. Необходимо изучать формы нахождения металлов для оценки биологически доступных их количеств, связанных с донными отложениями.

9. Как указывалось выше, при поступлении речных вод в море формы нахождения многих металлов изменяются. Наибольшие изменения характерны для кадмия, цинка, меди и свинца. Кроме того, при протекании рек через сравнительно чистые озера может наблюдаться значительное увеличение десорбции металлов из взвешенных твердых частиц, что повышает биологическую доступность химических элементов и соответственно токсичность для гидробионтов. Таким образом, необходимо учитывать особенности поведения металлов при смешении речных вод с морскими и озерными. Это требует разработки специальных комплексных программ мониторинга. В частности, геохимический и биологический мониторинг проводится для Рейна, который течет по территории 10 стран [16].

Биологический мониторинг

Традиционные методы биологического мониторинга часто предполагают использование критериев, ориентированных на изучение состояния биологических сообществ в целом. Это индексы разнообразия, видовой состав, продуктивность и плотность водорослей, беспозвоночных и реже рыб [7]. И хотя не-

которыми исследованиями получены надежные данные, существует целый ряд сложностей при интерпретации имеющегося материала, на что указывалось в предыдущих главах. Есть основания предполагать, что данные об изучении сообществ могут использоваться лишь в специфических условиях, когда изучается экология и реакция биоты на воздействие тяжелых металлов. С другой стороны, необходимо четко отделять изменчивость сообществ в результате естественных процессов от адаптивных реакций и ингибирования продуктивности. Трудно также понять, как могут приниматься практические решения, основанные на данных о состоянии сообществ водорослей и беспозвоночных. Например, можем ли мы требовать улучшения систем очистки рудничных стоков, если их воздействие проявляется только в снижении плотности, продуктивности и разнообразии насекомых и диатомовых водорослей? Для однозначного решения этого вопроса необходимы более надежные данные о реакциях биоты на воздействие сточных вод. Биологический мониторинг предполагает также определение уровней содержания тяжелых металлов в растениях и беспозвоночных. Наилучшие результаты были получены при использовании в качестве организмов-индикаторов в прибрежных морских водах *Mytilus edulis* и *Ascophyllum nodosum*. И хотя в этом случае возможны достаточно надежные результаты, они не могут являться основой для практических рекомендаций.

Другим фактором, который необходимо учитывать при разработке программ по оценке воздействия тяжелых металлов, является правильная оценка роли различных источников загрязнения. Например, повышенная смертность икринок рыб в зоне влияния стоков промышленного предприятия указывает на плохое качество воды. Однако десорбция металлов из подстилающего субстрата и последующая их сорбция икринками также могут привести к росту смертности. То же самое можно сказать о большей части бентосных беспозвоночных и водорослей, обитающих вблизи того же завода. Поскольку донные отложения фиксируют длительное воздействие данного предприятия, токсичные реакции могут отражать несовершенство систем очистки в ранние периоды его функционирования.

Необходимо учитывать также особенности экологии используемых видов организмов. Например, трансформация водных личинок насекомых во взрослые летающие особи приводит к сезонному снижению плотности беспозвоночных. Не зная этого, можно предположить, что снижение плотности обусловлено увеличением смертности в результате загрязнения. Аналогичная ситуация может возникнуть и в результате естественной миграции рыб.

Программы по мониторингу, включающие изучение распределения тяжелых металлов в тканях рыб, предоставляют важный в практическом отношении материал для рыбоводства, особенно если он содержит сведения о снижении продуктивности промысловых видов рыб. Во многих странах в последние годы большое внимание уделяется мероприятиям, направленным на развитие рыболовства в реках и озерах. В качестве примера можно привести реки Эббу-Фор в Уэльсе [22] и Темзу в Великобритании [3]. Традиционные методы биологического мониторинга в некоторых штатах США также предполагают определение содержания металлов в тканях рыб [25].

В последние годы предпринимаются попытки использовать в качестве критериев загрязнения значения сублетальных хронических концентраций тяжелых металлов. В качестве примера приводятся оценки изменения жаберной активности, интенсивности дыхания и поведенческих функций у рыб [4, 11, 23]. Другим способом оценки загрязнений может служить измерение микробиогенной биолюминесценции с помощью специальных инструментов. Однако все сказанное, как отмечалось в предыдущих главах, требует тщательного учета естественных биологических особенностей организмов (возраста, пола, размеров и воспроизводства). В частности, дыхательная и жаберная активность может снижаться или повышаться в зависимости от степени и продолжительности техногенного воздействия. Таким образом, указанные критерии не подлежат широкому использованию.

Главным недостатком традиционных методов биологического мониторинга является отсутствие оценок влияния загрязнения вод на человека и млекопитающих. Эти методы не позволяют, в частности, оценить различие воздействий, которые оказывают металлы, на пойкило- и гомотермные организмы. Например, никель не очень токсичен для водной биоты, но является канцерогенным для человека. Это характерно и для многих органических загрязняющих веществ [5].

Специалисты по мониторингу должны уделять меньше внимания изучению воздействия тяжелых металлов на водоросли и беспозвоночных и больше — на рыб и человека. Для оценки мутагенных свойств металлов можно использовать данные, полученные при опытах на бактериях. Этот подход принят Агентством по охране окружающей среды США [19]. Главное его достоинство состоит в том, что данные можно получать достаточно быстро, с минимальными затратами и немедленно их использовать. Возможно также использование в этих целях различных микроорганизмов. Важным моментом является выявление потенциального токсического воздействия конкретных металлов на позвоночных. В настоящее время подобные оцен-

ки известны лишь для совместного воздействия металлов. Однако такой подход может не выявить механизмов токсичности, к тому же он не учитывает влияния на наиболее уязвимые компоненты популяции.

Литература

1. American Chemical Society Committee on Environmental Improvement. 1980. Guidelines for data acquisition and data quality evaluation in environmental chemistry. Analytical Chemistry 52: 2242—2249.
2. *Ballinger, D. G.* 1979. Quality assurance update. Part II. Environmental Science and Technology 13: 1362—1366.
3. *Black, P., and A. Morrison.* 1979. Perspectives from three years experience of regional water services in Thames water authority. Water Resources Bulletin 15: 1578—1588.
4. *Branson, D. R.* 1980. Prioritization of chemicals according to the degree of hazard in the aquatic environment. Environmental Health Perspectives 34: 133—138.
5. *Branson, D. R., D. N. Armentrout, W. M. Parker, C. V. Hall, and L. I. Bone.* 1981. Effluent monitoring step by step. Environmental Science and Technology 15: 513—518.
6. *Cairns, J., Jr.* 1979. Hazard evaluation with microcosms. International Journal of Environmental Studies 13: 95—99.
7. *Cairns, J., Jr.* 1981. Biological monitoring, Part VI — Future needs. Water Research 15: 941—952.
8. *Doremus, C., D. C. McNaught, P. Cross, T. Fuist, E. Stanley, and B. Youngberg.* 1978. An ecological approach to environmental impact assessment. Environmental Management 2: 245—248.
9. *Edmunds, S.* 1978. Trade-offs in assessing environmental impacts. Environmental Management 2: 391—401.
10. *Gevirtz, J. L., and P. G. Rowe.* 1977. Natural environmental impact assessment: A rational approach. Environmental Management 2: 213—226.
11. *Gruber, D., J. Cainrs, Jr., and A. C. Hendricks.* 1981. Computerized biological monitoring for demonstrating wastewater discharge. Journal Water Pollution Control Federation 53: 505—511.
12. *Håkanson, L.* 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. Water Research 14: 975—1001.
13. *Hansen, S. R.* 1981. Screening for toxic effects on interspecies interactions: A mechanistic or an empirical approach? Archives of Environmental Contamination and Toxicology 10: 597—603.
14. *Hauser, T. R.* 1979. Quality assurance update. Part I. Environmental Science and Technology 13: 1356—1361.
15. *Maienthal, E. J., and D. A. Becker.* 1976. A survey of current literature on sampling, sample handling, and long term storage for environmental materials. National Bureau of Standards Technical Note 929, US Department of Commerce, Washington, D. C., 34 pp.
16. *Massing, H.* 1980. The River Rhine — Transnational river basin management developing programme to meet new challenges. Progress in Water Technology 13: 77—91.
17. *Petak, W. J.* 1980. Environmental planning and management: The need for an integrative perspective. Environmental Management 4: 287—295.
18. *Speecke, A., J. Hoste, and J. Versteck.* 1975. Sampling of biological materials. In: *P. D. Lafleur* (Ed.), Proceedings of the 7th IMR Symposium on Accuracy in Trace Analysis: Sampling, Sample Handling, and Analysis. National Bureau of Standards Special Publication No. 422, Washington, D. C.

19. *Stara, J. F., and J. Krivak.* 1980. The US program to meet water quality standards. Progress in Water Technology 13: 267—275.
20. *Tinkham, L. A.* 1974. The public's role in decision-making for federal water resources development. Water Resources Bulletin 10: 691—696.
21. *Truett, J. B., A. C. Johnson, W. D. Rowe, K. D. Feigner, and L. J. Manning.* 1975. Development of water quality management indices. Water Resources Bulletin 11: 436—448.
22. *Turnpenny, A. W. H., and R. Williams.* 1981. Factors affecting the recovery of fish populations in an industrial river. Environmental Pollution (Series A) 26: 39—58.
23. *Van der Schalie, W. H., K. L. Dickson, G. F. Westlake, and J. Cairns, Jr.* 1979. Fish bioassay monitoring of waste effluents, Environmental Management 3: 217—235.
24. *Versieck, J., A. Speecke, J. Hoste, and F. Barbier.* 1973. Trace contamination in biopsies of the liver. Clinical Chemistry 19: 472—475.
25. *Wallin, T. R., and D. J. Schaeffer.* 1979. Illinois redesigns its ambient water quality monitoring network. Environmental Management 3: 313—319.
26. *Youden, W. J., and E. H. Steiner.* 1975. Statistical Manual of the Association of Official Analytical Chemists. AOAC, Washington, D. C., 88 pp.

12. Социальные аспекты управления состоянием окружающей среды[1]

Деятельность государства в области охраны природы является могущественной силой, с которой специалисты по управлению состоянием окружающей среды должны считаться[2]. Она проявляется в различных формах управления государством (федеральном, провинциальном или муниципальном) и обществом, включая управление промышленностью. Более того, природоохранные мероприятия проводятся государством постоянно на всех стадиях освоения новых территорий — планирования, строительства, эксплуатации и в конечном итоге мелиорации и восстановления. Последние стадии могут длиться от одного года до сотен лет, особенно в горнодобывающих районах, где конечным результатом являются ликвидация рудников и шахт, рекультивация нарушенных территорий и проведение мероприятий, направленных на улучшение здоровья людей.

В постоянно расширяющийся круг задач по охране окружающей среды входят вопросы об улучшении экономических

---

[1] Этот раздел подготовлен Е. Е. Баллантайном.

[2] Глава содержит самый общий взгляд на проблему «взаимодействие общества и природной среды». Реальные сложности, возникающие в связи с этой проблемой, значительно глубже и шире. Это направление исследований детально разработано советскими учеными (см.: «Человек, общество и окружающая среда». — М.: 1973; «Проблема окружающей среды в мировой экономике и международных отношениях». — М.: 1976; «Общество и природная среда». — М.: 1980; «Взаимодействие общества и природы в процессе общественной эволюции». — М.; 1981; *Хачатуров Т. С.* «Экономика природопользования». — М.: 1982). В социалистических странах условия общественного производства и планового хозяйствования неизмеримо расширяют возможности рационального использования природных богатств. Как сказано в Политическом докладе ЦК КПСС XXVII съезду КПСС, «социализм с его плановой организацией производства и гуманистическим мировоззрением способен внести гармонию во взаимоотношения между обществом и природой». В социалистических странах нет принципиальных противоречий между обществом и органами государственного управления, о которых, например, упоминают авторы. Тем не менее мысль о необходимости параллельного анализа экологических ситуаций государственными органами управления и общественными организациями совершенно верна и актуальна. — *Прим. ред.*

условий жизни людей, о разработке и использовании природных ресурсов, об охране и улучшении состояния природы. Все это предполагает разработку и практическое внедрение эффективной методики природоохранных мероприятий, что позволит сбалансировать использование природных ресурсов и качество окружающей среды. Важнейшим моментом в организации работ по охране окружающей среды является предотвращение ее разрушения, а не последующие восстановление и улучшение, что логично и экономически и практически оправданно. С природоохранной точки зрения это означает координацию действий, всесторонний подход и долгосрочное планирование, что является гарантией сохранения окружающей среды для будущих поколений. Практика показывает, что можно осуществлять добычу угля, нефти или гравия и одновременно проводить мероприятия по охране окружающей среды. Лица, ответственные за проведение природоохранных мероприятий, должны настойчиво добиваться того, чтобы способность вод и почв к биологическому производству не только не снижалась, но и превосходила существовавшую до начала разработки полезных ископаемых. В некоторых случаях увеличение добычи угля и нефти может сопровождаться интенсификацией рекультивационных работ и сельскохозяйственной деятельности.

Обществу в целом, в том числе руководителям по охране окружающей среды, работникам научно-исследовательских организаций и учебных заведений, представителям производства и органов государственного управления, придется решать многие проблемы в том случае, если будет установлено, что различные факторы окружающей среды оказывают прямое или косвенное воздействие на людей. Об этом никогда не следует забывать. Любое загрязняющее окружающую среду вещество, в том числе металлы, пестициды и другие органические соединения, должно тщательно исследоваться и оцениваться. При этом необходимо учитывать не только острое, но также и продолжительное или хроническое воздействие загрязняющих веществ и соответствующие им симптомы интоксикации у людей, теплокровных животных и растений. Нередко в целях повышения биологической продуктивности используются различные биоциды, что в конечном итоге способствует их поступлению в цепи питания той или иной экосистемы. Это приводит к нарушению сложившихся в природе равновесий.

Известно много примеров отрицательного воздействия человека на окружающую среду и неспособности общества эффективно регулировать ее состояние. Однако человек может и улучшать природу, проводя в целях увеличения продуктов питания ирригационные мероприятия, применяя удобрения,

улучшая методы культивирования и выводя лучшие сорта растений. Вместе с тем необходимо помнить, что не только человек может загрязнять окружающую среду. Например, повышенное содержание ртути в некоторых озерах и реках является следствием природных процессов.

Охрана и рациональное использование природы — задача огромной важности и сложности. Большая роль в ее решении отводится руководителям программ практических мероприятий по охране окружающей среды и предотвращению опасного воздействия нежелательных явлений на человека, животных и растения. Практическая деятельность этих лиц должна основываться на строго научных данных, а общество обязано относиться к их деятельности с должным пониманием и оказывать всестороннюю поддержку, поскольку не все научные факты могут быть им доступны или известны. Все это должно обеспечить переход от «эры наивной» к «эре регулирования» окружающей среды, что потребует многомиллионных затрат на финансирование расширяющейся сети научно-исследовательских учреждений. Во многих организациях уже эффективно используется комплексный междисциплинарный подход к проблемам окружающей среды. Здесь работают биологи, агрономы, химики, врачи, ветеринары, патологи, лесоводы, почвоведы, гидрологи, библиотекари и многие другие специалисты. Это позволяет изучать все аспекты жизни человека. Однако для успешного выполнения комплексных программ от органов управления требуется обширная научная информация о производстве продуктов питания, о состоянии лесов, рыбных ресурсов, водной среды, дикой природы, здоровья людей и животного мира, о производстве энергии и качестве почв, воды и воздуха. Именно эта информация имеется в соответствующих государственных учреждениях.

Научные исследования, упомянутые выше, вызваны к жизни не только пристальным вниманием к проблемам окружающей среды, возникшим в 70-е годы нашего столетия. Проблема взаимодействия общества и окружающей среды имеет определенную историю. Уже ранние цивилизации столкнулись с проблемами контроля и охраны окружающей среды при строительстве городов и других поселений, при орошении аридных территорий, осушении, обработке сточных вод, эрозии почв и т. п. В настоящее время перед обществом стоят те же проблемы, однако сейчас воздухом, водой и землей пользуются не миллионы, а миллиарды людей, что и обусловливает их остроту и актуальность и требует комплексного решения. Более того, появление новых промышленных технологий и рост населения вызывают новые проблемы. Необходимо не только исправить старые ошибки (часто допущенные по незнанию),

но и приобрести новые знания для выработки законов и государственных стандартов.

Специалистам в сфере охраны природы необходимо учитывать тот факт, что большое число людей хорошо информировано о характере загрязнения окружающей среды и его отрицательных воздействиях. Однако общество не желает рассматривать загрязнение как некий феномен. Ему нужны факты, показывающие необходимость проведения природоохранных мероприятий. Сейчас уже нет разногласий при обсуждении тех или иных природоохранных проектов. Это свидетельствует о единстве взглядов большинства людей, которые руководствуются не только эмоциями. Человечество обладает всем необходимым для организации управления состоянием окружающей среды. В конечном счете именно общество дает правительству право расходовать средства на исследования, управление и проведение необходимых принудительных мероприятий при решении проблем окружающей среды.

Методы

Известно много способов, с помощью которых руководители работ по охране окружающей среды могут привлечь внимание общественности, высказать ей свои взгляды и идеи или поделиться знаниями. Обычно это уместно при оценке влияния развивающейся промышленности на окружающую среду и общество.

1. Выборные члены федеральных, провинциальных, штатных и муниципальных советов, а также их агентств представляют собой ту реальную силу, которая может сыграть главную роль в проведении мероприятий по охране и управлению состоянием окружающей среды. Некоторые органы государственного управления организовали специальные агентства по охране окружающей среды. Главными их задачами являются оценка общественного мнения и разработка практических рекомендаций. Для подготовки обзоров и сводок о состоянии окружающей среды общество выделяет значительные средства, что позволяет его представителям оказывать влияние на характер принятых решений и осуществлять контроль за действием органов государственного управления.

2. В начале 70-х годов нынешнего столетия в результате возросшего внимания общественности к проблемам окружающей среды правительствами многих стран были созданы министерства окружающей среды. Межправительственные комитеты совместно с представителями промышленности, общественности и университетов разрабатывали практические рекомендации и стандарты качества окружающей среды, основываясь на охране

здоровья людей, животного мира, растений и улучшении условий окружающей среды. Международные комитеты уделяли большое внимание улучшению качества вод в Великих озерах и проблемам кислотных дождей. В Канаде имеется несколько федерально-провинциальных комиссий, работающих над решением и долговременных проблем. Так, группа, изучавшая влияние прокладки трубопровода на окружающую среду бассейна реки Макензи, израсходовала несколько миллионов долларов на выявление потенциального воздействия этого проекта. Газо- и нефтепроводы планировалось протянуть от дельты реки в южную часть Канады по территории речного бассейна. Как в данном районе, так и во всей Канаде было проведено широкое обсуждение предложенного проекта. Авторы его, представители органов управления (федеральных, территориальных, провинциальных) и коренные жители предполагаемого района освоения высказали свое мнение относительно проекта в целом или отдельных его положений. И хотя представители промышленности и органы территориального и муниципального управления поддержали проект, Национальное управление энергетикой отказалось от его реализации в ближайшем будущем, считая, что северные территории не готовы к такому крупному строительству. Но если бы решение было положительным, то немедленно последовали бы меры, направленные на снижение влияния прокладки трубопровода на окружающую среду, с тем чтобы достичь равновесия между использованием природных ресурсов, охраной окружающей среды и условиями жизни.

3. Примером помощи государственных органов управления при анализе, разработке практических рекомендаций и принятий решений по наиболее важным проблемам окружающей среды может служить выбор трасс трубопровода. Специальным консультантам было дано задание изучить проблему и предложить наиболее удобные или альтернативные маршруты прокладки трасс, подкрепленные соответствующими данными. При обсуждении проекта предлагалось использовать наименее удобные лесные земли и хорошие броды через реки, указывались места расположения будущих нефтеперерабатывающих заводов, новых и развивающихся городов, а также особенности обеспечения водой. Были проведены обсуждения с представителями провинциальных, штатных и муниципальных органов управления, с работниками сельского и лесного хозяйства, с охотоведами, представителями промышленности и отдельными гражданами, проживающими в пределах проектируемой трассы трубопровода, а также с профессиональными ассоциациями. В результате обсуждения вместо предполагаемых нескольких трасс трубопроводов был выбран общий коридор с

подходящими к нему дополнительными нефте- и газотрубопроводами, линиями электропередач и транспортными магистралями. Дополнительными преимуществами принятого проекта были простота экономических расчетов и возможность долговременного планирования развития промышленности и служб обслуживания трубопровода. На реализацию программы по охране окружающей среды также потребовалось меньше средств, чем было запланировано. Этот пример показывает, насколько существенна роль органов государственного управления, действие которых направлено на предупреждение отрицательных воздействий на окружающую среду и последующее долговременное экономическое развитие.

4. Предлагаемый проект независимо от своего характера должен пройти широкое общественное обсуждение. Опыт показывает, что критическое отношение общественности к предлагаемым проектам часто основано на непонимании, базирующемся на недостаточной информации о их сути. Поэтому при обсуждении проекта необходимо иллюстрировать его основные положения простыми и наглядными средствами, а также печатными материалами. Естественно, что обсуждение предлагаемых проектов следует проводить на стадии планирования. Это позволит широкой общественности высказаться за или против, основываясь на реальных фактах, а не на слухах. В предлагаемых работах должно быть четко показано, какое влияние они могут оказать на состояние окружающей среды. Эти вопросы обычно представляют интерес для многих людей и должны решаться авторами проектов до того, как они поступят в правительственные органы для окончательного утверждения. Если отдельные проблемы не могут быть решены на местах, правительственные органы обязаны провести специальное исследование и дополнительное обсуждение. Все это должно способствовать еще большей экологической обоснованности проекта.

В некоторых случаях могут возникнуть определенные трудности, особенно тогда, когда предполагается переселение людей в другие районы. Здесь могут вступать в действие эмоции. Такие проблемы возникают тогда, когда земля в течение нескольких поколений находится во владении одной семьи. Трудно убедить людей, что в результате соответствующих мероприятий продуктивность почв может быть сохранена или даже увеличена. Не помогает в таких случаях и обещание компенсации.

5. Нередко руководство работами по охране окружающей среды осуществляется органами государственного управления (федеральными, провинциальными, муниципальными или штатными). Широкие слои населения знакомятся с их точкой зре-

ния посредством различных делегаций от ассоциаций, обществ, групп и т. п. Но даже у органов управления имеются разногласия по вопросам сточных вод, водных ресурсов, городскому планированию, размещению промышленных предприятий, озеленению. И часто интересы одних органов местного управления затрагивают интересы других. Например, потребителям воды небезразлично, какого качества и в каком количестве поступает к ним вода из выше расположенных территорий речного бассейна. Для этих целей в Западной Канаде руководители провинций Альберта, Саскачеван и Манитоба совместно с правительством Канады для получения надежной информации о состоянии водной среды создали Управление водными ресурсами степных провинций. Проведение научно-исследовательских работ и постоянного мониторинга состояния вод поможет принять обоснованные и логичные решения по использованию водных ресурсов.

Планируемая переброска вод из одного водосбора в другой представляет серьезную проблему для специалистов по охране окружающей среды. И поскольку эта проблема весьма существенна, на ней следует остановиться подробнее. Переброска рек может оказать положительное и отрицательное влияние на климат, развитие промышленности, рост городов, ирригацию, а также на состояния самих речных систем. Это проблема не только экологическая. Она может существенно повлиять на локальные, провинциальные, межпровинциальные, государственные и международные ситуации. В сущности, вода — основа жизни, и все проблемы, связанные с ней, должны решаться самым серьезным образом.

6. Средства информации, например телевидение, радио, печать и т. п., могут оказать огромное влияние на характер мероприятий органов управления и решение проблем окружающей среды. Наиболее эффективны обзорные сообщения и передовые статьи, с которыми может познакомиться большое число людей. Если излагаемые в них факты точны и объективны, то со стороны органов управления и корпораций возражений и жалоб не должно быть. Если же приводимые факты неточны или вводят в заблуждение, то соответствующие исправления, как установлено, не приводят к положительному результату.

7. Лица, ответственные за природоохранные мероприятия, особенно на правительственном уровне, должны быть внимательны и последовательны в случае спорных ситуаций. Каких-либо изменений не должно быть до тех пор, пока большинство людей их не потребуют. В противном случае руководство работами будет осуществляться меньшинством, что противоречит принципам демократии. В то же время руководители работ не должны игнорировать выдвигаемые возражения, если они

обоснованны. Более того, в процессе обсуждения могут рождаться интересные идеи, особенно в современный период бурного роста технических знаний.

8. Существует мнение, что стоимость восстановительных природоохранных работ чрезвычайно высока особенно тогда, когда увеличивается конечная стоимость розничного товара. Это не может вызвать одобрения у населения. Рассмотрим такой пример. Восстановление нарушенных при добыче нефти земель должно начаться примерно через 10 лет с момента эксплуатации месторождения. Налог на один баррель нефти составляет 0,05 долл. Для завода, производящего 100 000 баррелей в день, сумма составит 5000 долл. в день, или 1,5 млн. долл. за 3000 дней. Для восстановительных работ это составит солидную сумму. При увеличении стоимости одного галлона сырой нефти на 0,05 долл. стоимость одного галлона бензина возрастает на 0,00125 долл. Это незначительное увеличение вряд ли может послужить преградой для проведения рекультивационных работ на территориях, нарушенных разработкой нефтяных месторождений. Аналогичные налоги могут вводиться и при разработке других природных ресурсов.

Заключение

Руководители природоохранных работ в органах государственного управления и землевладельцы несут ответственность за рациональное использование природных ресурсов, охрану окружающей среды и сохранение ее на долгие годы. Земля для человека должна быть родным домом и через 5, и через 500 лет. Особое внимание должно уделяться вопросам производства продуктов питания, улучшению стандартов жизни и возобновляемости природных ресурсов, т. е. жизненно важным проблемам. Это потребует новых исследований для более весомого вклада в дело охраны окружающей среды. Правильно выбранное направление деятельности в этом вопросе является залогом успешной работы.

Приложение А

Краткие сведения о современном производстве и использовании металлов

Соединение	Формула	Мировое производство за 1971—1980 гг., тыс. т	Использование
Белый мышьяк	As_2O_3	41,1*	Медицинские препараты, биоциды, легирующий агент, консерванты для древесины
Металлический мышьяк	As	—	Легирующий агент, батареи
Арсенат кальция	$CaHAsO_4$	—	Инсектициды
Арсенит натрия	$NaAsO_3$	—	Гербициды
Арсенат свинца	$PbHAsO_4$	—	Инсектициды
Хромистый арсенат меди	Продукт реакции: $H_3AsO_4 + Na_2HAsO_4 + Na_2Cr_2O_7 + CuSO_4$	—	Консерванты для древесины
Фторхромарсенатфенол	$CrF_2OH(C_6H_3)AsO(OH)_2$	—	То же
Хлорвинилдихлорарсин	$Cl—CH=CHAsCl_2$	—	Боевое отравляющее средство
Фениларсенобензол	рис. $C_6H_5—As=O$	—	Консерванты для древесины
Металлический кадмий	Cd	150	Сплавы, батареи, гальваника
Сульфид кадмия	Cds	—	Красители, смазочные вещества, фотоэлементы
Сульфат кадмия	$CdSO_4$	—	Электролиты, биоциды, смазочные вещества
Стеарат кадмия	$(C_{18}H_{35}O_2)_2Cd$	—	Стабилизаторы пластмасс
Люминифоры кадмия	$CdWO_4$, CdS	—	Электронные лампы (кинескопы, рентгеновские экраны, флюоресцентные)

Соединение	Формула	Мировое производство за 1971—1980 гг., тыс. т	Использование
Селенид кадмия	$CdSe$	—	Красители, люминесцентные материалы
Нитрат кадмия	$Cd(NO_3)_2$	—	Красители, батареи
Хромит	$FeOCr_2O_3$	86 200	Ферросплавы, огнеупорные материалы
Дихромат натрия	$Na_2Cr_2O_7$	—	Красители, гальваника, дубильные вещества, окислители, катализаторы
Металлическая медь	Cu	82 500	Сплавы, электротехника
Медный купорос	$CuSO_4$	—	Альгициды
Арсенит меди	$CuHAsO_3$	—	Инсектициды, фунгициды, консерванты для древесины, красители
Хромат меди	$CuCrO_4$	—	Фунгициды, инсектициды, окраска тканей
Хлорид меди	$CuCl_2$	—	Промышленные катализаторы, рафинирование бензина, кормовые добавки
Ацетатоарсенит меди	$Cu(C_2H_3O_2)_2$, $3Cu(AsO_2)_2$	—	Инсектициды, консерванты для древесины, красители
Ацетат меди	$Cu(CH_3COO)_2$	—	Фунгициды, катализаторы при регенерации изношенной резины, красители
Основной карбонат меди	$CuCO_3$, $Cu(OH)_2$	—	Протравка семян, краски и лаки, добавки в рацион животных и птиц
Селенид меди	$CuSe$	—	Полупроводники
Стеарат меди	$(Cu_{18}H_{35}O_2)_2Cu$	—	Антизагрязняющие агенты, катализаторы при регенерации изношенной резины
Сульфат меди	$CuSO_4$	—	Альгициды, гербициды, окраска тканей, различное промышленное применение
Металлический свинец	Pb	38 000	Аккумуляторы, различные изделия
Органометаллический свинец	$Pb—R$	—	Биоциды, консерванты
Тетраэтилсвинец	$Pb(C_2H_5)_4$	—	Антидетонационные присадки к бензину
Стеарат свинца	$(C_{18}H_{35}O_2)_2Pb$	—	Синтетические полимеры

Соединение	Формула	Мировое производство за 1971—1980 гг., тыс. т	Использование
Хромат свинца	$PbCrO_4$	—	Высокоустойчивые краски
Металлическая ртуть	Hg	7000	Термометры, барометры, манометры, электропроводники, смазочно-охлаждающие средства
Сульфат ртути	$HgSO_4$	—	Катализаторы
Хлорид ртути	$HgCl_2$	—	Антисептики
NaHgX	NaHgX	—	Хлорно-щелочное производство
Соединения фенилртути	C_6H_5HgX	—	Консерванты, фунгициды, протравка семян
Органические соединения ртути	Hg—R	—	Катализаторы, средства для борьбы со слизью
Металлический никель	Ni	700 000	Сплавы с медью, железом, гальваностегия, гальванопластика
Никелевый порошок	Ni	—	Гидрогенизация
Окись никеля	NiO	—	Аккумуляторы
Металлический цинк	Zn	63 245	Сплавы, оцинкование, литье под давлением
Цинковый порошок	Zn	—	Нанесение рисунка, окраска, рафинирование жиров, осаждение серебра и золота
Окись цинка	ZnO	—	Катализаторы при вулканизации резины, красители
Сульфид цинка	ZnS	—	Красители
Сульфат цинка	$ZnSO_4$	—	Искусственные волокна
Хлорид цинка	$ZnCl_2$	—	Консерванты древесины

* Данные по США засекречены.

Приложение Б

Физические и химические термины, используемые в книге

Алкилирование — реакция присоединения алкильной группы (C_nH_{2n+1}) к атому металла

Антропогенное вещество — любое вещество, поступающее в окружающую среду в результате деятельности человека

Апатит — кристаллический гидрофосфат кальция

Арилирование — реакция присоединения арильной группы (C_6H_5) к атому металла

Гексакоординативная реакция — связывание лиганда посредством шестиполярной связи

Гуминовые кислоты — кислый нерастворимый компонент гуминовых веществ с молекулярным весом больше, чем у фульвокислот

Десорбция — процесс удаления адсорбированного загрязняющего вещества с поверхности твердых веществ

Диспропорционирование — нестехиометрический распад соединения

Eh — окислительно-восстановительный потенциал

Загрязнение — природное и(или) вызванное деятельностью человека увеличение содержания различных веществ в абиотических и биотических средах

Интегральная константа устойчивости — общая константа устойчивости, например $\beta_2 = K_1 \times K_2$

Коллоиды — частицы размером 0,1—0,45 мкм

Комплекс — простой лиганд с одной связью

Константа устойчивости (K_1—K_n) — константа образования комплекса или хелата

Константа энергии связывания — константа силы схватывания между металлом и донными отложениями

Коэффициент распределения — относительное распределение металла среди различных фаз, например таких, как донные отложения и вода

Лиганд полидентатный — лиганд с множеством донорных атомов

Максимальная сорбция — максимальная концентрация загрязняющего вещества, сорбируемого единицей массы твердого тела

Металл, взвешенная форма — форма миграции металла, которая при фильтровании не проходит через фильтр с диаметром пор 0,45 мкм

Металл, общее содержание — сумма растворенных и взвешенных форм

Металл, растворенная форма — форма миграции металла, которая при фильтровании проходит через фильтр с диаметром пор 0,45 мкм

Металлотионеин — связанный с металлами протеин, обладающий низким молекулярным весом (~1000) и содержащий 25—30% сульфгидрильной группы

Металлы, ведущие себя как «жесткая» кислота — металлы, предпочитающие в окружающей среде кислородные лиганды и формирующие электровалентные связи

Металлы, ведущие себя как «мягкая» кислота — металлы, предпочитающие в качестве донорных атомов азот, серу или селен

Метилирование — реакция присоединения (биогенным и(или) абиогенным путем) метильной группы CH_3 к атому металла

Недиализуемые формы — растворенные формы, при диализе остающиеся на мембранах

Нейтральный лиганд — лиганд без электрического заряда

Оксифильный — сродственный с донорным атомом кислорода

Полуторный оксид — химическое соединение металла с кислородом, формула M_2O_3

Сорбция — поглощение загрязняющих веществ из раствора твердыми веществами

Условная константа устойчивости — константа устойчивости, имеющая силу для данных постоянных условий, таких, как pH и ионная сила раствора

Фактор концентрирования (ФК) — количественные отношения концентраций загрязняющих веществ между двумя различными фазами, например биота/вода

Фракционирование — разделение соединений на различные физические и химические компоненты

Фульвокислоты — растворенное гуминовое вещество, образующееся при разложении лигнина и таннина

Хелат — лиганд с более чем одной связью

Приложение В

Перечень приведенных в тексте названий рыб

Акула кошачья обыкновенная *Scyliorhinus canicula*
Бычок колючий *Myoxocephalus scorpius*
Бычок-подкаменщик *Cottus cognatus*
Гамбузия *Gambusia affinis*
Голец американский *Salvelinus fontinalis*
Голец арктический *Salvelinus alpinus*
Голец европейский *Noemacheilus barbatulus*
Гольян толстоголовый *Pimephales promelas*
Гуппи *Poecilia reticulata*
Ерш обыкновенный *Cymocephalum cernua*
Зубатка пятнистая *Anarhichas minor*
Камбала морская *Pleuronectes platessa*
Камбала речная *Pleuronectes flesus*
Карась золотистый *Carassius auratus*
Карась обыкновенный *Carassius carassius*
Карп *Cyprinus carpio*
Колюшка трехиглая *Gasterosteus aculeatus*
Корюшка обыкновенная *Osmerus eperlanus*
Краппи белый *Pomoxis annularis*
Краппи черный *Pomoxis nigromaculatus*
Кумжа *Salmo trutta*
Лещ обыкновенный *Abramis brama*
Лиманда *Pleuronectes limanda*
Лосось атлантический *Salmo salar*
Лосось стальноголовый *Salmo gairdneri*
Марлин черный *Makaira indica*
Мерланг *Merlangius merlangus*
Москинонг *Esox masquinongy*
Налим морской пятиусый *Ciliata mustela*
Налим обыкновенный *Lota lota*
Нерка *Oncorhynchus nerka*
Окунь большеротый черный американский *Micropterus salmoides*
Окунь желтый *Perca flavescens*
Окунь обыкновенный *Perca fluviatilis*
Окунь ушастый *Ambloplites rupestris*
Окунь ушастый *Lepomis machrochirus*
Пикша *Gadus aeglefinus*
Пинагор *Cyclopterus lumpus*
Плотва *Rutilus rutilus*
Ряпушка европейская *Coregonus albula*
Сиг *Coregonus hoyi*
Сиг проходной *Coregonus lavaretus*
Солнечная рыба *Lepomis cyanellus*
Сомик *Ictalurus punctatus*

Сомик-кошка американский *Ictalurus nebulosus*
Сомик-кошка черный *Ictalurus melas*
Судак *Lucioperca sandra*
Судак канадский *Stizostedion canadense*
Судак светлоперый *Stizostedion vitreum*
Треска *Gadus morhua*
Тресочка полярная *Boreogadus saida*
Угорь речной *Anguilla anguilla*
Форель радужная *Salmo irideus*
Фундулюс *Fundulas heteroclitus*
Чавыча *Oncorhynchus tshawytscha*
Чучукан *Catostomus commersoni*
Шпрот европейский *Sprattus sprattus*
Щука обыкновенная *Esox lucius*
Язь обыкновенный *Leuciscus idus*

Предметный указатель

Оглавление

Монография

Джеймс В. Мур, Сита Рамамурти

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

КОНТРОЛЬ И ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ

Научный редактор Н. А. Никишина
Младший научный редактор А. В. Швыряева
Художник Л. В. Кулагин
Художественный редактор А. Я. Мусин
Технические редакторы В. П. Сизова, Н. И. Манохина
Корректор Н. Н. Яковлева

ИБ № 5899

Сдано в набор 18.07.86. Подписано к печати 23.10.86. Формат 60×90[1]/16. Бумага типографская № 1. Печать высокая. Гарнитура литературная. Объем 9,00 бум. л. Усл. печ. л. 18,00. Усл. кр.-отт. 18,00. Уч.-изд. л. 19,16. Изд. № 5/4856. Тираж 1.550 экз. Зак 503. Цена 3 р. 20 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР». 129820, ГСП, Москва, И-110, 1-й Рижский пер., 2.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 113105, Москва, Нагатинская ул., д. 1.